



Photosynthèse artificielle : élaboration de matériaux composites pour la valorisation de CO₂ par photocatalyse

Dina Lofficial

► To cite this version:

Dina Lofficial. Photosynthèse artificielle : élaboration de matériaux composites pour la valorisation de CO₂ par photocatalyse. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10153 . tel-01289912

HAL Id: tel-01289912

<https://theses.hal.science/tel-01289912>

Submitted on 17 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

153-2015

Année 2015

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

par

LOFFICIAL DINA

Sujet de thèse :

**« Photosynthèse artificielle :
Elaboration de matériaux composites
pour la valorisation de CO₂ par photocatalyse »**

Directeur de thèse : Dr. Christophe GEANTET

Présentée et soutenue publiquement le 7 octobre 2015 devant un jury composé de :

A.BRIOUDE, Professeur des Universités, Lyon 1, LMI	(Président du jury)
V. KELLER, Directrice de Recherche CNRS, Strasbourg, ICPEES	(Rapporteur)
O. CHAUVET, Professeur des Universités, Nantes, IMN	(Rapporteur)
J. MARTENS, Professeur des Universités, KU Leuven	(Examineur)
M. GIMENEZ, Ingénieur de recherche, LafargeHolcim	(Membre invité)
C. GEANTET, Directeur de recherche CNRS, Lyon1, IRCELYON	(Directeur de thèse)
E. PUZENAT, Chargé de recherche CNRS, Lyon1, IRCELYON	(Examineur)
A. FECANT, Ingénieur de recherche, IFPEN	(Examineur)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers messieurs Michel Lacroix (Directeur de l'IRCELYON), Denis Guillaume (Directeur de la direction Catalyse&Séparation IFPEN) et Tivadar Cseri (Chef du département Catalyse par les métaux et les solides acido-basiques IFPEN) pour m'avoir accueillie pendant toutes ces années. Je remercie également tous les membres des équipes EAU/AIR (IRCELYON) et CATMAB (IFPEN).

Ensuite, je tiens à remercier mes encadrants (les 4 mousquetaires) : Christophe Geantet, Eric Puzenat, Denis Uzio et Antoine Fécant. Ils ont mis leur énergie, leur savoir, leur patience, leur passion et leur détermination à ma disposition et je pense en être sortie grandi. Je remercie aussi Chantal Guillard pour son soutien tout au long de cette mission. Je voudrais également remercier les personnes qui ont accepté d'évaluer mon travail (plus de 300 pages mais il y a beaucoup d'images...), Madame Valérie Keller et Monsieur Olivier Chauvet.

Durant ces années, j'ai été entouré par des personnes compétentes et adorables que j'ai vicieusement torturé (mais toujours avec le sourire). Il est donc temps de leur exprimer mon immense gratitude :

-En première ligne, Opérationnels 7/7 24/24 : Frédéric Dappozze, Eugénie Tavernier, Cedrik Popelin

-La section « Renseignements-Stratégie » : Noëlle Cristin, Pascale Mascunan, Luis Cardenas, Bernadette Jouguet, Mimoun Aouine, Laurence Burel, Françoise Bosselet, Yoann Aizac, Florent Moreau, Nathalie Crozet, Philippe Lecour, Florence Deltoso, Marlène Daniel, Stephane Loridant...

-Mes généraux « Opération Synchrotron » : Chritèle Legens, Virginie Moizan-Basle, Séverine Humbert, Julien Couble, Pongtanawat Khemthong, Isabelle Llorens, Pavel Afanasiev...

-La milice « Communications » : Sandrine Leblond, Nathalie Farrenq, Sylvie Montagne, Marie-Claude Beaufils, Marie-Laure Venditti, Anne-Marie Grezaud, Christine Babolat, Géraldine Chapuis, Narayman El-Jerrari...

-Les renforts « Informatique pour une fille pas douée » : Hervé Leroy, Guillaume Fabre, Christophe Magnin...

-La cellule « Soutien Psychologique Renforcé » : Chloé, Lina, Marième, Julien, Svetan, Fabien, Regis, Guillaume, Florine, Camille, Alban, Camille, Edouard, Xavier, Shebat, Imen, John, Roumy...

-La section « Combat Rapproché » : Matthieu, Caroline, Laurent, Nico, Gab, Ced, Anaïs, Dédé...

-Le groupe d'intervention « une vie en dehors la thèse et surtout des amis géniaux » : Romain, Marie-Astrid, Hélène, Marie, Imane, Thibault, Marina, Daniel, Damia, Cedric, Caroline, David, Antoine, Martine, David, Cathicia, Violaine, Julien, Nut, Lorena...

-Les fondateurs et gardiens du camp de base : Mes parents, mes grand-parents, mes sœurs et Zlatko.

« Le talent, c'est l'audace que les autres n'ont pas »

Oxmo Puccino

Sommaire général

<u>Introduction générale</u>	<u>3</u>
------------------------------	----------

<u>Chapitre I : Etude bibliographique</u>	<u>7</u>
---	----------

Etat de l'art de la valorisation du CO ₂	11
La photosynthèse naturelle	16
La photocatalyse	21
Phénomènes de contact dans les semiconducteurs	24
La réduction de CO ₂ par photocatalyse	28
Conclusions de l'étude bibliographique	51
Références utilisées dans le chapitre I	53

Chapitre II : Synthèse des matériaux composites SC2@M/SC1 ;

<u>Etude du cas Cu₂O@Pt/TiO₂</u>	<u>60</u>
--	-----------

Stratégie	65
Matériels et méthodes	79
Synthèse de solides composites- Résultats	88
Conclusions	107
Références utilisées dans le chapitre II	108

Chapitre III : Caractérisations des matériaux SC2@M/SC1 ;

<u>Exemple avec Cu₂O@Pt/TiO₂</u>	<u>110</u>
--	------------

Matériels et méthodes de caractérisation	114
Caractérisations du support Pt/TiO ₂	132
Catactérisation du composite Cu ₂ O@Pt/TiO ₂	145
Conclusions : validation du concept	189
Références utilisées dans le chapitre III	191

Chapitre IV : Performances photocatalytiques pour la conversion de CO₂ :

<u>Etude du système Cu₂O@Pt/TiO₂</u>	<u>195</u>
Réduction des carbonates par photocatalyse en phase liquide	200
Tests de photoréduction du CO ₂ par photocatalyse en phase liquide et gazeuse	216
Conclusions	230
Références utilisées dans le chapitre IV	233

Chapitre V : Ouvertures sur d'autres composites :

<u>Ce₂O₃@PT/TiO₂ et In₂O₃@Pt/TiO₂</u>	<u>235</u>
Synthèse par condensation photoassistée	240
Caractérisation des composites	243
Test de réduction photocatalytique du CO ₂	292
Conclusions	302
Références utilisées dans le chapitre V	305

<u>Conclusions générales et perspectives</u>	<u>309</u>
--	------------

<u>Annexes</u>	<u>313</u>
----------------	------------

Introduction générale

Dans un contexte de raréfaction des énergies fossiles, à l'origine d'environ 80% de la production mondiale en énergie, il devient indispensable de développer des procédés alternatifs et durables de production d'énergie. En effet, concernant les énergies primaires, la consommation énergétique mondiale en 2012 était de 13,37 milliards tep (tonne d'équivalent pétrole) pour une production énergétique mondiale de 13,5 milliards tep¹. S'ajoutent à cela des considérations environnementales, notamment concernant le dérèglement climatique par rejet massif de gaz à effet de serre dans notre atmosphère, renforçant encore la nécessité d'exploiter des ressources durables. Actuellement, l'ensemble des activités humaines émet environ 40 milliards de tonnes de CO₂ chaque année dans l'atmosphère². L'utilisation de l'énergie solaire abondante et disponible pour convertir le CO₂ en carburants comme le méthane ou le méthanol pourrait s'adresser simultanément aux deux problèmes. Ce procédé permettrait alors de stocker l'énergie solaire en énergie chimique aisément transformable et utilisable par les technologies actuelles. Afin de se rendre compte de sa réelle abondance, l'énergie solaire reçue en une heure à la surface de la terre suffirait à répondre aux besoins énergétiques mondiaux annuels.

Dans ces travaux de thèse il est donc proposé d'étudier la valorisation de l'énergie solaire en énergie chimique par l'utilisation du dioxyde de carbone. Le concept étudié est inspiré de processus naturels. En effet, la photosynthèse naturelle est un procédé chimique permettant de convertir le dioxyde de carbone avec l'eau en dioxygène et composés hydrogénocarbonés (cellulose, hémicellulose, ...), grâce à la captation de l'irradiation solaire par des molécules antennes notamment la chlorophylle³. Ainsi, le challenge proposé dans le cadre de cette étude est de mimer ce processus naturel en utilisant une discipline émergente dans le domaine industriel, la photocatalyse. La photocatalyse sur semiconducteurs appartient au domaine de la catalyse hétérogène, c'est-à-dire qu'un processus d'adsorption des réactifs, à la surface du semiconducteur/catalyseur est nécessaire afin qu'ils réagissent avec les paires électrons-trous photogénérées pour ensuite désorber sous forme de produits⁴.

En 1979, Inoue et Fujishima *et al.*⁵ furent les premiers à observer la réduction photocatalytique du CO₂. Ils rapportèrent la formation de différents composés hydrogénocarbonés (HCOOH, HCHO et CH₃OH) à partir de CO₂ et H₂O grâce à l'irradiation de différents semiconducteurs en suspension comme TiO₂ et SrTiO₃. Deux aspects majeurs conditionnent les performances des processus

photocatalytiques : d'une part la recombinaison des charges photogénérées et d'autre part l'adéquation entre le spectre d'irradiation et la largeur de bande interdite du matériau semiconducteur employé.

Le design de systèmes photocatalytiques sélectifs utilisant l'énergie solaire de façon optimale est un des challenges scientifiques de ces 40 dernières années. L'objectif de cette étude est de répondre à ces deux aspects, d'une part par l'élaboration de photocatalyseurs basés sur l'association de matériaux comportant des hétérojonctions semiconducteur-métal-semiconducteur et d'autre part par un choix judicieux de semiconducteurs en termes d'absorption. Le rôle des hétérojonctions est de favoriser la séparation des charges photogénérées, et par conséquent de limiter leur recombinaison. De plus, elles permettraient de conserver une différence de potentiel thermodynamiquement favorable pour réaliser la réaction de réduction du dioxyde de carbone avec l'eau, à l'image du schéma en Z connu pour la photosynthèse naturelle. En effet, l'activation de CO_2 , molécule très stable, est une des défis majeurs de la recherche en chimie. L'utilisation directe de l'énergie solaire permettrait la mise en place d'un procédé éco-efficace.

Pour synthétiser ces matériaux hybrides, une étude préalable des semiconducteurs est nécessaire afin d'identifier les trinômes (SC1@M/SC2) possibles^{6,7}. Ce type de structure est constitué de deux semiconducteurs séparés par une couche métallique. Cette dernière serait sous forme de particules sphériques, elles-mêmes recouvertes par un semiconducteur d'une autre nature que le premier. Enfin, il pourra être souhaitable de mettre en œuvre des semiconducteurs absorbants dans le visible afin d'utiliser de manière la plus efficace possible le spectre d'irradiation solaire et ainsi d'améliorer les rendements de conversion d'énergie solaire en énergie chimique.

Le premier chapitre est un état de l'art des connaissances dans les domaines abordés au cours de cette thèse.

Le chapitre 2 présente la stratégie mise en place concernant le choix des semiconducteurs. La synthèse du système $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ y est étudiée. En effet, l'influence de différents paramètres sur la morphologie et la nature du photocatalyseur est présentée.

Les paramètres de synthèse étant alors optimisés, la caractérisation du composite $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ est nécessaire. Une stratégie de caractérisation fine, mise en place afin de décrire au mieux le système et ses propriétés photocatalytiques et optiques, est décrite dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 se concentre sur l'évaluation photocatalytique du système $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$. Enfin, l'étude a été étendue à d'autres composites : $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$. La synthèse, la caractérisation et l'évaluation photocatalytique de ces matériaux sont présentés dans le chapitre 5.

Références de l'introduction générale

¹ Key world energy statistics, IEA, 29, 2014

² <http://www.planetoscope.com/climat/co2>

³ Molecular to global photosynthesis, series on photoconversion of solar energy, vol 2, M.D. Archer, J. Barber, Imperial College Press, 2004

⁴ Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis Today 53 (1), 115-129, Jean-Marie Herrmann, 1999

⁵ Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductors powders, T. Inoue, A. Fujichima, S. Kokishi, K. Honda, Nature, 277, 637-638, 1979

⁶ Band bending in the semiconductors : Chemical and physical consequences at the surface and interfaces, Z. Zhang, J. T. Yates, Chem. Rev., 112, 5520-5551, 2012

⁷ Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, Series on photoconversion of solar energy, vol 3, Mary D. Archer et Arthur J Nozik, 2008

Chapitre I :

Etude Bibliographique

Sommaire du chapitre I

ETAT DE L'ART DE LA VALORISATION DU CO₂	11
I Les émissions de CO₂	11
II La molécule de CO₂	12
III Panorama des voies de valorisation du CO₂	14
LA PHOTOSYNTHESE NATURELLE	16
1 Description générale	16
2 Schéma réactionnel et énergétique de la photosynthèse	19
LA PHOTOCATALYSE	21
I Principe	21
II Paramètres principaux influençant la cinétique des réactions photocatalytiques	22
1 La longueur d'onde des photons	22
2 Le flux de photons	23
PHENOMENES DE CONTACT DANS LES SEMICONDUCTEURS	24
I La jonction métal-semiconducteur ou jonction Schottky	24
II Les hétérojonctions semiconducteur-métal-semiconducteur	26
LA REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DU CO₂	28
I Généralités	28
II Evaluation de l'efficacité photocatalytique de la réduction du CO₂	30
1 Mesures basées sur le catalyseur	30
2 Mesures basées sur la lumière	31
III TiO₂ et matériaux apparentés	32
1 Dopage de TiO ₂ par des anions ou des cations	33
2 Sensibilisation par association avec un semiconducteur sous forme de QDs	34
3 Sensibilisation par adjonction de colorants en surface de TiO ₂	35
4 Sensibilisation de TiO ₂ par dépôt de particules métalliques	35
5 Création de composites à base de TiO ₂	38
IV Les systèmes autres que TiO₂	44
1 Semiconducteurs simples	44
2 Photocatalyseurs composites de type oxydes mixtes	45
3 Photocatalyseurs composites de type SC-M-SC	46
V Adsorption et activation du CO₂	48
VI Bilan concernant la photoréduction du CO₂	50
CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	53

Etat de l'art de la valorisation du CO₂

I Les émissions de CO₂

Le CO₂ est une molécule essentielle du cycle du carbone qui est un processus complexe d'échange continu entre l'eau, l'air et le sol. Le CO₂ est également un gaz à effet de serre (GES), phénomène qui permet de réguler la température moyenne à la surface de la terre à 15°C (sans lui, elle serait de -18°C) et qui résulte de la capacité de certains gaz composant l'atmosphère (H₂O, CO₂, CH₄) à absorber une partie du rayonnement solaire réfléchi par le sol en énergie thermique. Chaque gaz est caractérisé par un pouvoir de réchauffement global (PRG), dépendant de sa propre capacité à absorber les rayonnements ainsi que sa durée de séjour dans l'atmosphère. Le CO₂, GES le plus abondant dans l'atmosphère, si l'on exclut H₂O, est utilisé comme référence avec un PRG/CO₂ de 1¹.

L'activité humaine, notamment par l'utilisation massive des énergies fossiles depuis 200 ans afin de satisfaire sa croissance technologique et démographique, a bouleversé ce cycle du carbone, qui n'est plus capable de fonctionner de manière équilibrée. Il en résulte, depuis le début du XX^{ème} siècle une augmentation continue et exponentielle de la concentration en CO₂ qui a atteint plus de 400 ppm en 2014². (141% de ce qu'elle était à la période préindustrielle). En 2010, la France a émis 347 Mt³ de CO₂ pour un total de 522 Mt de GES en équivalent CO₂ hors UTCF (utilisation des terres, leur changement et la forêt). D'après la Figure 1, plus de 70% de ces émissions sont issues du secteur des énergies, ce qui reste une part considérable pour un pays possédant tout de même un important parc nucléaire⁴.

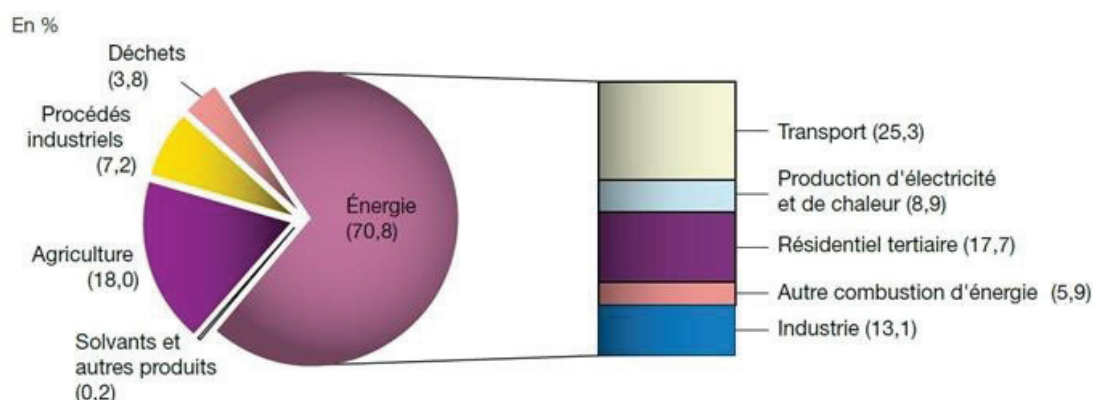


Figure 1 : Répartition par source des émissions de GES en France en 2010

(hors UTCF-DOM inclus)⁵

Une solution pour diminuer ces émissions serait d'utiliser en amont des combustibles issus de la biomasse et de s'insérer dans le cercle vertueux de la photosynthèse ; néanmoins une énergie provenant exclusivement de la biomasse ne permettrait pas de répondre aux besoins énergétiques mondiaux au taux de renouvellement naturels⁶. Une seconde solution serait une action en aval, en captant le CO₂ des fumées de combustion et en le stockant indéfiniment. De nos jours, deux grands types de stockage sont étudiés : le stockage géologique et le stockage biologique et biochimique. Cependant, le captage/stockage du CO₂ n'a pas de réalité économique sans incitations fiscales. Pour que cette filière trouve un sens, il est nécessaire de développer des procédés de valorisation/réutilisation du CO₂.

II La molécule de CO₂

Cette molécule est très stable du point de vue thermodynamique comme le montre le diagramme présenté sur la Figure 2. Elle correspond à la forme la plus oxydée du carbone et possède deux doubles liaisons C=O particulièrement fortes (724 kJ/mol)⁷. Les combustibles pouvant être obtenus à partir du CO₂ sont, quant à eux, beaucoup moins stables. Le puits thermodynamique dans lequel se situe CO₂ ($\Delta G^0 = -394$ kJ mol⁻¹) implique que toute transformation du CO₂ en composé carboné est thermodynamiquement défavorisée.

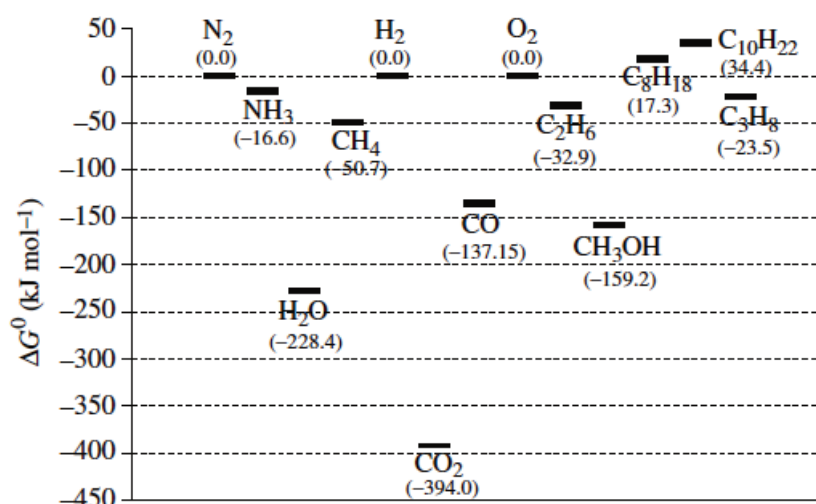


Figure 2 : Enthalpie libre de formation de quelques composés chimiques comparés au CO₂.⁸

D'autre part, la réduction du dioxyde de carbone nécessite la formation d'un état de transition souvent désigné par CO₂^{o-}. La vitesse de transformation du CO₂ en cet état de transition est très faible en raison d'une barrière énergétique élevée, en particulier due à l'énergie de réarrangement entre la molécule de CO₂ qui est linéaire et du radical CO₂^{o-} qui

est courbé. Cette étape est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante pour la réduction du CO_2 ⁹. La géométrie de $\text{CO}_2^{\circ-}$, lequel ne consiste pas nécessairement en un anion radicalaire suivant les modes d'adsorption, n'est pas exactement connue. Elle dépend de la nature du substrat, c'est-à-dire du support sur lequel s'adsorbe la molécule. Des structures possibles, pour le $\text{CO}_2^{\circ-}$ adsorbé sur la surface d'un catalyseur métallique, sont présentées sur la Figure 3¹⁰. L'utilisation de catalyseurs est donc nécessaire pour réaliser sa transformation afin de stabiliser cet état de transition.

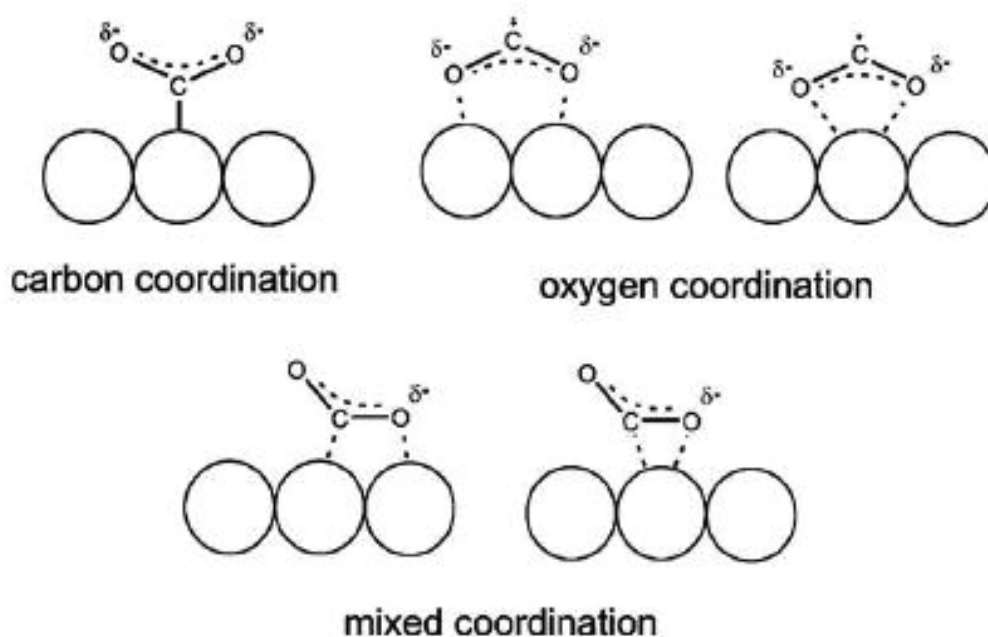


Figure 3 : Structures possibles pour l'état de transition $\text{CO}_2^{\circ-}$ adsorbé sur un catalyseur métallique


III Panorama des voies de valorisation du CO₂

L'ADEME a réalisé une comparaison des différentes voies de valorisation chimique du CO₂ selon cinq critères¹¹ :

- La maturité technologique des procédés.
- Le potentiel de la voie considérée en termes de valorisation du CO₂.
- La taille du marché et la valeur ajoutée des produits formés, donnant accès à une valeur du marché total du produit.
- Les conditions opératoires et la performance énergétique de différentes routes chimiques (premières indications de rendement, intensité et coût énergétique)
- Le savoir-faire français : estimation qualitative reflétant l'intensité relative du positionnement actuel des acteurs français sur les différentes routes chimiques (existence de projets français visibles, etc.)

Le Tableau 1 récapitule les notes décernées aux différentes voies de valorisation du CO₂ selon les critères précédents.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de l'évaluation des différentes voies de valorisation du CO₂ par l'ADEME. Les couleurs verte, orange et rouge indiquent, de manière qualitative et comparative, un niveau de performance élevé, moyen et faible des technologies les unes par rapport aux autres sur un critère donné. La couleur grise est utilisée en cas d'absence d'information.

	 <div> <div>Synthèse de polycarbonates polyols</div> <div>Synthèse de méthanol par hydrogénation directe</div> <div>Synthèse de méthanol par hydrogénation indirecte</div> <div>Synthèse de carburants par hydrogénation indirecte</div> <div>Synthèse de carbonates inorganiques par minéralisation</div> <div>Concrete curing</div> <div>Reformage sec</div> <div>Synthèse d'acide formique par électrolyse à T ambiante</div> <div>Photocatalyse & Photoelectrocatalyse</div> <div>Synthèse de syngaz par thermochimie</div> </div>										
Maturité technologique	D	D	L-P	L-P	D	P-D	P	L-P	L	P	D : démonstration P : pilote L : laboratoire
Temps avant maturité technologique commerciale (années)	5*	5*	8-10	8-10	>10	5*-10	<10	>10	>10	<10	* Pour les premières applications
Potentiel CO ₂ théorique (tonnage annuel)	Mt	x10 Mt		Gt	Mt	x100 Mt		x100 Mt	Gt	Gt	Ordre de grandeur
Durée de mobilisation du CO ₂	A	S-M		S-M	Dec	Dec	S-M	S-M	S-M	S-M	S : semaines M : mois A : années Dec : décennies et +
Valeur du marché total du produit (€/an)	x10 Mds	Mds		x100 Mds	x10 Mds	x100 Mds	x100 Mds	<100 M	x100 Mds	x100 Mds	
Valeur ajoutée potentielle du produit à base de CO ₂											
Intensité énergétique / Coût énergétique											
Savoir-faire français											

La valorisation du CO₂ regroupe un ensemble de technologies qui s'insère dans des filières émergentes et dans un marché international du CO₂ en pleine construction. D'après cette étude, nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas de voie royale de valorisation du CO₂. Néanmoins, chaque pays peut s'orienter préférentiellement vers certaines d'entre elles en fonction de ses atouts industriels et territoriaux.

Quel que soit le principe sur lequel la réaction de valorisation chimique du CO₂ repose, un apport d'énergie est nécessaire. Selon les familles technologiques, la source de cette énergie diffère, comme illustré à la figure suivante :

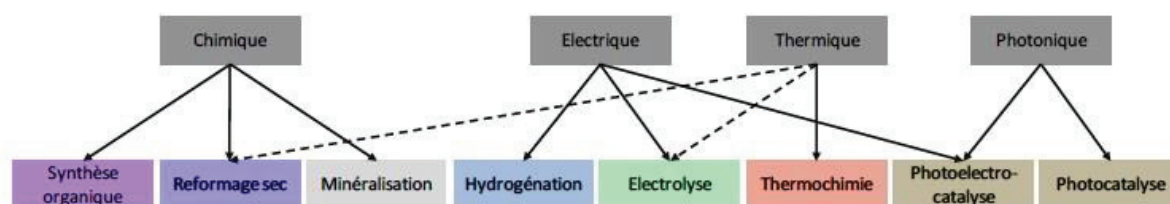


Figure 4 : Source d'énergie utilisée dans les différents procédés de valorisation chimique du CO₂
(Dans le cas de l'hydrogénation, l'énergie apportée est stricto sensu d'ordre chimique (énergie contenue dans l'hydrogène), toutefois, cette voie étant utilisée à des fins essentiellement énergétiques, elle n'a de sens qu'en utilisant de l'hydrogène « décarbonné » c'est-à-dire produit par électrolyse, plutôt que par réformage de méthane).

L'énergie solaire absorbée par l'atmosphère du globe terrestre – 1 000 000 000 TWh par an - excède très largement la consommation actuelle de l'humanité estimée à environ 150 000 TWh. Une heure d'irradiation équivaut approximativement à la consommation d'énergie actuelle mondiale sur une année. Il paraît donc pertinent de s'intéresser à la conversion photocatalytique du CO₂ (pouvant aussi être désignée par le terme « photosynthèse artificielle »), si un critère de premier ordre est l'abondance de la source d'énergie.

Malgré les faibles rendements revendiqués jusqu'à présent, les potentiels d'améliorations sont importants, et si des systèmes efficaces de conversion photocatalytiques du CO₂ sont mis au point¹², une opportunité réaliste à grande échelle existe.

Dans la suite du document, et afin de mieux appréhender ces travaux, seront succinctement présentés les mécanismes opérants lors du processus de photosynthèse naturelle, puis les principes fondamentaux de la photocatalyse et enfin un aperçu des travaux proposés dans la littérature pour la réduction photocatalytique du CO₂.

La photosynthèse naturelle

La photosynthèse est le processus naturel qui permet de valoriser le CO_2 grâce à l'absorption de lumière visible principalement par les plantes et les algues. En s'inspirant de ce processus, il pourrait être possible de réaliser la photosynthèse oxygénique au moyen de systèmes inorganiques absorbant la lumière: les matériaux semiconducteurs.

Cette partie de l'étude bibliographique résume les ouvrages scientifiques de Farineau *et al.*¹³ et Jupin *et al.*¹⁴. Il est apparu pertinent de dédier une partie de ce chapitre à ce phénomène naturel, source d'inspiration directe des travaux de thèse engagés.

1 Description générale

Le processus de photosynthèse produit l'ATP (adénosine triphosphate) et le NADPH (nicotinamide adénosine diphosphate à pouvoir réducteur) par l'excitation d'électrons qui passent le long d'une chaîne de transfert électronique via l'énergie lumineuse. L'ATP et le NADPH interviennent par la suite dans le cycle de Calvin pour transformer le CO_2 en composés hydrogénocarbonés. En complément du transfert électronique, les processus de pompage et de dissociation de l'eau sont nécessaires. Un schéma simplifié des processus photosynthétiques, présenté sur la Figure 5, permet de voir que le CO_2 n'interagit pas directement avec la lumière, mais est consommé au cours du cycle de Calvin.

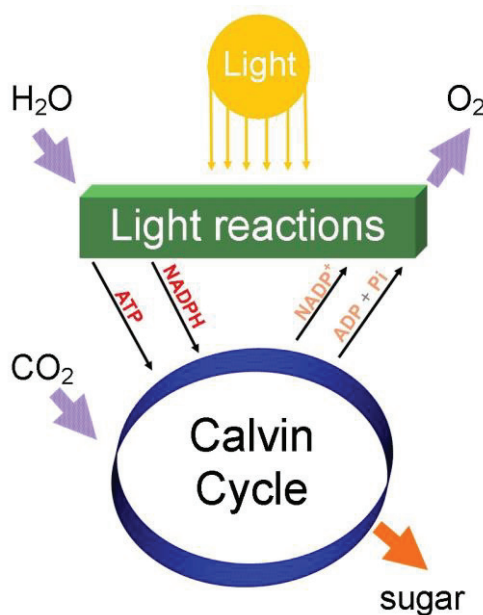


Figure 5 : Schéma simplifié des processus photosynthétiques naturels¹⁵

La photosynthèse a lieu dans les chloroplastes des plantes et des algues. La chaîne de transfert électronique est constituée de différents complexes protéiniques et de transporteurs mobiles d'électrons.

Il existe deux photosystèmes qui interviennent successivement dans la photosynthèse, le photosystème II intervenant avant le photosystème I :

- Le photosystème II a pour centre réactionnel une paire de molécules de chlorophylle *a* P680. À ce stade, l'énergie accumulée par le centre réactionnel libère un électron énergétique, provenant de la dissociation de l'eau et transporté sur une chaîne d'accepteurs d'électron. L'électron passe par une plastoquinone puis par le complexe cytochrome *b6f* en entraînant le transfert d'un proton H^+ . Ce gradient de concentration de protons est à l'origine du gradient électrochimique permettant à l'ATP synthase de phosphoryler de l'ADP en ATP. - L'électron passe ensuite au photosystème I. Il est constitué d'une paire de molécules de chlorophylle *a* P700. Sous l'action de la lumière, il libère un nouvel électron énergétique qui, transitant par une ferrédoxine, lui permet de réduire le $NADP^+$ en NADPH.

Les molécules de chlorophylle *a* des deux photosystèmes sont identiques mais sont associées à des protéines différentes. Dans le cas du photosystème II, les électrons nécessaires à la réduction de la chlorophylle P680 sont fournis par oxydation de l'eau en dioxygène qui produit les protons pour la réduction du NADP. Dans le cas du photosystème I, ce sont les électrons provenant des chaînes de photophosphorylation qui réduisent la molécule de chlorophylle P700. La Figure 6 résume de façon simplifiée les mécanismes de transfert électronique au sein des chloroplastes cités juste avant.

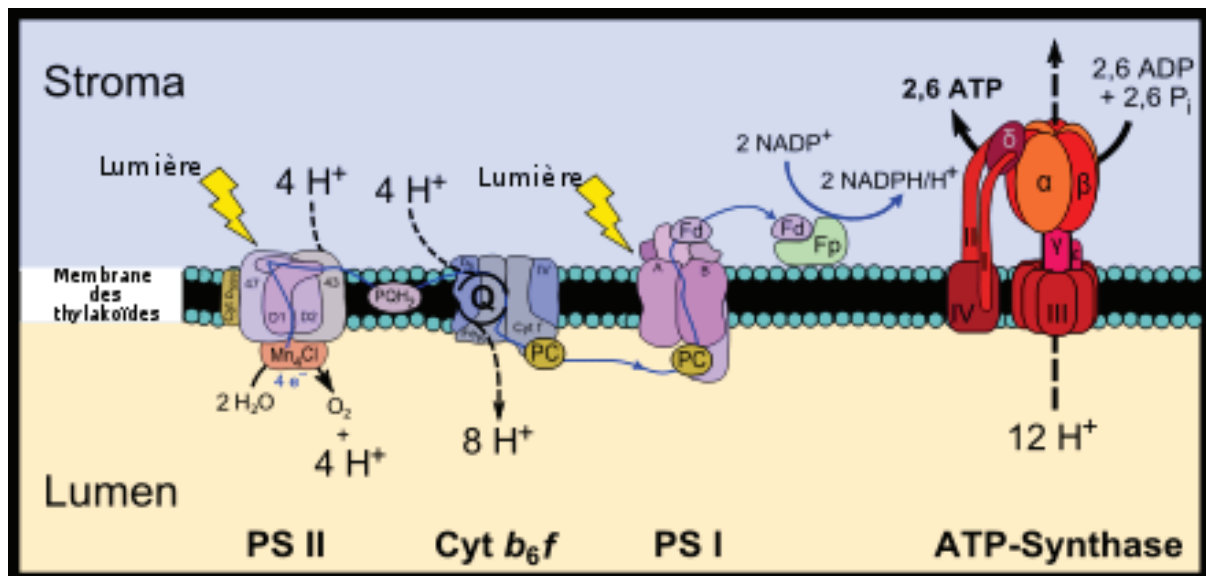


Figure 6 : Schéma simplifié de la phase claire de la photosynthèse le long de la chaîne de transfert électronique au sein des chloroplastes (PSII et PSI)¹⁶

Le cycle de Calvin, série de réactions biochimiques, indépendant de la lumière, utilise l'énergie de ces transporteurs à courte vie pour transformer le CO₂ en composés organiques pouvant être utilisés par l'organisme (sucres, amidon...). Cet ensemble de réactions est aussi nommé fixation du carbone.

L'équation bilan de ce cycle est la suivante :



Le glycéraldéhyde 3-phosphate produit est transporté vers le cytoplasme où il est permis la synthèse de saccharose grâce à une succession de réactions chimiques non détaillées ici. Le saccharose est la principale forme de transport de glucides entre les cellules végétales.

2 Schéma réactionnel et énergétique de la photosynthèse

Les variations d'énergie des électrons au cours du processus de photosynthèse peuvent être présentées par le schéma de la Figure 7. On parle de schéma en Z en raison de la double absorption de photons par les photosystèmes I et II, le transfert électronique inter-photosystème et l'augmentation incrémentale du niveau d'énergie des électrons.

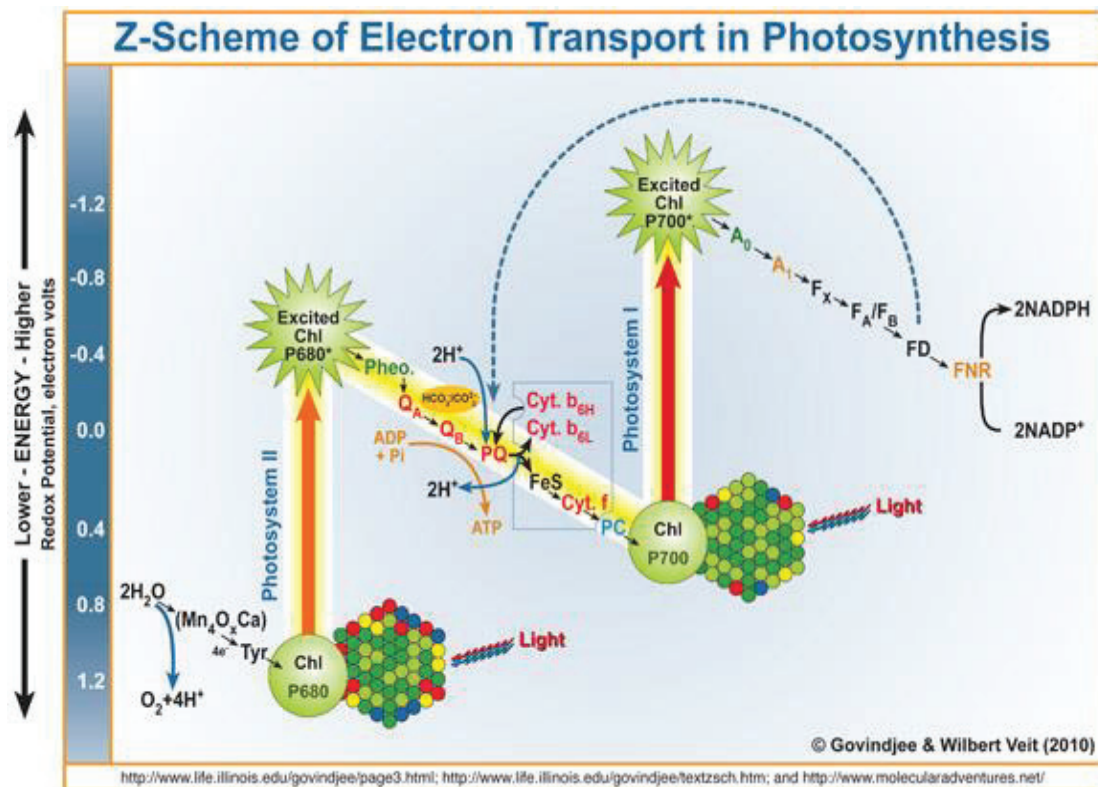


Figure 7 : Schéma énergétique en Z de la photosynthèse naturelle¹⁷

Deux observations majeures sont à faire :

- la séparation des porteurs redox par des processus membranaires. Elle permet de limiter les processus de recombinaison de charges (ou les relaxations des pigments M^* excités) et donc de favoriser de meilleurs rendements
- l'existence de deux sites d'absorption de photons de potentiels électrochimiques décalés permet l'augmentation incrémentale du potentiel redox des espèces permettant la formation de ($NADPH + H^+$) et l'absorption de deux photons dans la plage 600 - 700 nm plutôt qu'un seul dans la région 400-500 nm ou l'UV. La conversion solaire est alors plus efficace car le nombre de photons est beaucoup plus important dans la région 600 - 700 nm que dans le bleu et l'UV. La portion du spectre solaire utile correspond donc à 25% des photons reçus du soleil.

D'après la Figure 8, le rayonnement visible représente 40 % du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre. Désirant mimer le processus de photosynthèse, il paraît plus intéressant d'utiliser des photocatalyseurs absorbants dans le visible plutôt que dans l'UV qui ne représente que 5% des photons reçus par la terre.

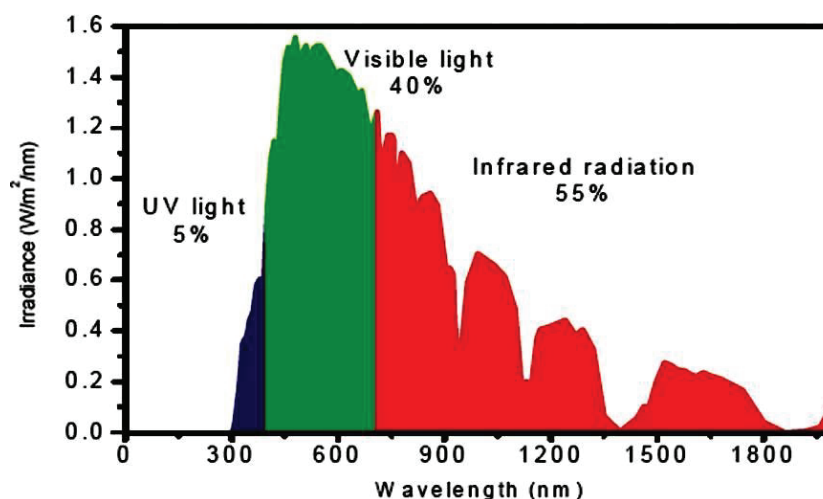


Figure 8 : Spectre solaire reçu à la surface de la terre¹⁸

Il convient de noter en marge de ces constatations que l'efficacité du processus de photosynthèse est également soutenue par le fait que les pigments antennes intervenant dans le processus de photosynthèse naturelle possèdent une efficacité quantique de 95% ¹⁹ (QE-quantum efficiency- max =100% soit 1 photon donne 1 électron efficace).

La séparation des charges et l'absorption dans le visible des semiconducteurs sont deux verrous identifiés de la photocatalyse pour la valorisation de l'énergie solaire. Ainsi, il apparaît intéressant de tenter de mimer les processus photosynthétiques et ses astuces naturelles. Afin de proposer des systèmes photocatalytiques efficaces, il reste également primordial de connaître les caractéristiques physiques des matériaux absorbant la lumière. La suite du document présente un état de l'art non exhaustif des connaissances des matériaux semiconducteurs et de leur emploi en photocatalyse.

La photocatalyse

I Principe

Selon l'IUPAC, la photocatalyse est le domaine de la catalyse hétérogène qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. La catalyse est un processus dans lequel un catalyseur) par interaction avec le(s) réactif(s) permet d'accélérer et d'orienter une réaction chimique thermodynamiquement favorable (mais cinétiquement lente) en passant par un mécanisme moins demandeur en énergie. Le catalyseur est régénéré quantitativement à la fin du cycle réactionnel. Les différentes étapes réactionnelles, bien qu'étant plus nombreuses, seront de plus faible énergie d'activation²⁰.

Dans sa description la plus simplifiée, la photocatalyse désigne l'accélération d'une photoréaction par l'action d'un catalyseur. Il faut noter que ce terme se réfère également à une étiquette générale qui indique que la lumière et le catalyseur sont des entités nécessaires qui influencent la réaction. Le catalyseur doit posséder un caractère semiconducteur²⁰.

Chaque semiconducteur est caractérisé par la largeur de bande interdite correspondant à la différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence. Lorsqu'on irradie un tel composé avec des photons d'énergie supérieure à l'énergie de sa bande interdite, un électron de la bande de valence est promu vers la bande de conduction. Ce transfert énergétique induit la création d'un trou positif au sein de la bande de valence. On assiste alors à la création de paires électron-trou ($SC + h\nu \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$), qui pourront être disponibles, sous certaines conditions, pour des réactions d'oxydo-réduction.

Deux possibilités s'offrent aux charges photogénérées. D'une part, une grande majorité des électrons et des trous vont se recombiner. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation électron/trou. La durée de vie des charges photogénérées est alors de l'ordre de la picoseconde, celle-ci peut être notamment mesurée par conductivité micro-onde résolue en temps (TRMC : Time-Resolved Microwave Conductivity)²¹. D'autre part, des électrons peuvent migrer à la surface du semi-conducteur, où ils pourront être captés par des ions superficiels de celui-ci ou par une espèce adsorbée, conduisant à une réduction. De la même façon, les trous pourront migrer en surface pour être piégés par des groupes superficiels ou par des adsorbats ce qui conduira à une oxydation. La photocatalyse est basée sur la double aptitude du catalyseur à simultanément adsorber les réactifs et absorber les photons efficaces ($h\nu \geq E_G$)²².

La Figure 9 résume l'ensemble du processus.

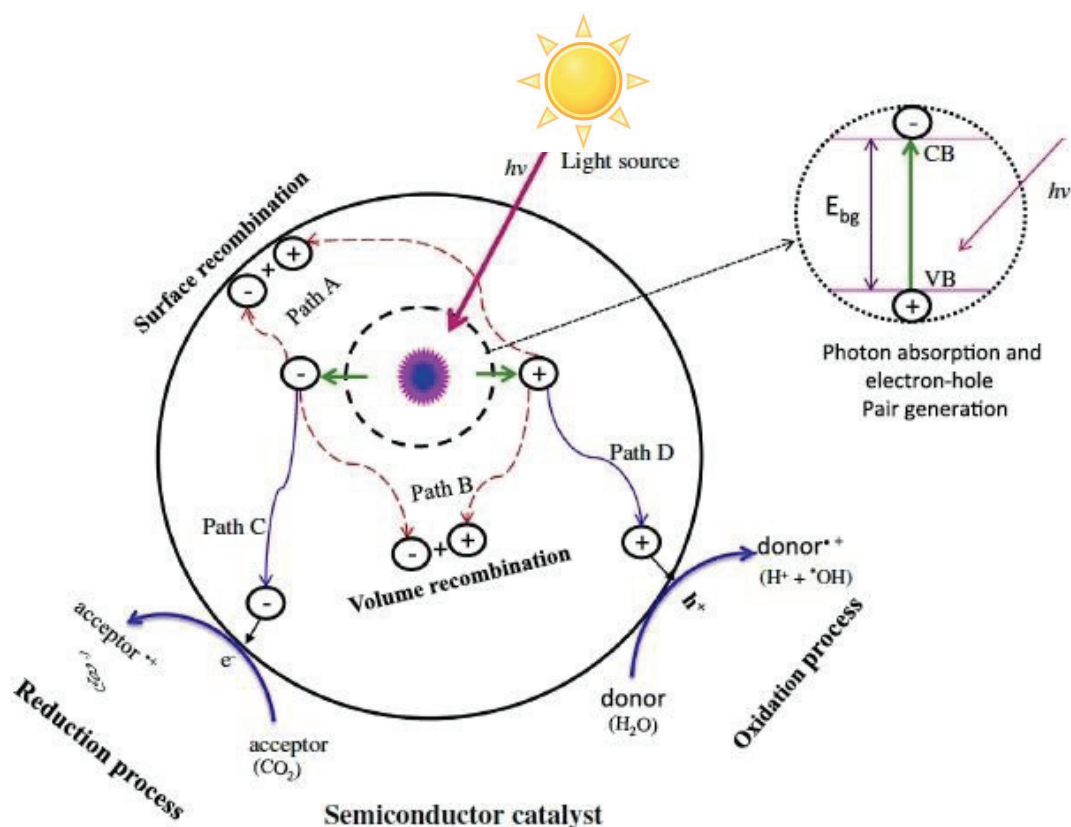


Figure 9 : Les différents mécanismes intervenant place lors des processus d'oxydation et de réduction photocatalytiques à la surface des semiconducteurs²³

II Paramètres principaux influençant la cinétique des réactions photocatalytiques

1 La longueur d'onde des photons

La vitesse d'une réaction photocatalytique est fonction du spectre d'absorption du semi-conducteur utilisé et donc fonction de la gamme de longueur d'onde d'irradiation. Par exemple TiO_2 , qui a une largeur de bande interdite de 3,2 eV, n'absorbe que les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 400 nm ($E = hc/\lambda$), c'est-à-dire les rayonnements UV. Il est aussi important de préciser que les réactifs ne doivent pas absorber de lumière afin de ne pas provoquer une compétition entre les processus photocatalytiques et photochimiques²².

2 Le flux de photons

La vitesse de réaction est proportionnelle au flux de photons entrant dans le système. Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du photocatalyseur et rend nécessaire la prise en compte du rendement quantique (η) dans l'évaluation des performances du catalyseur²².

Le rendement quantique est défini par l'IUPAC, pour l'évaluation d'un processus photocatalytique, comme le nombre de molécules formées d'un produit donné (ou d'un réactif donné disparaissant) par photon pour une longueur d'onde donnée qui est absorbée par le photocatalyseur. Cette définition peut aussi bien être utilisée pour des processus de photocatalyse homogène qu'hétérogène. En pratique, les termes définissant le rendement quantique sont typiquement des "vitesses". Le numérateur représente la vitesse de réaction et le dénominateur le débit de photons absorbés. Dans les systèmes hétérogènes, il est assez difficile de déterminer ce rendement car la surface de catalyseur irradiée doit être connue et celle-ci n'est généralement pas uniforme. Il est cependant pertinent de noter que le rendement quantique ne dépend pas de cette surface à condition que la vitesse de réaction soit directement proportionnelle à l'irradiance de la lumière incidente²⁰.

Dans le cas d'un fonctionnement photocatalytique sous irradiation solaire, ces deux paramètres ne peuvent être contrôlés. Etant donné la puissance du rayonnement solaire, les rendements quantiques obtenus sous irradiation naturelle pourront paraître faibles. Il est donc intéressant de développer des systèmes où les processus de recombinaison des charges photogénérées sont limités. La création d'hétérojonctions entre plusieurs éléments semiconducteurs (et conducteurs) est une stratégie largement utilisée en photocatalyse.

Phénomènes de contact dans les semiconducteurs

I La jonction métal-semiconducteur ou jonction Schottky

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont en contact, la structure des niveaux électroniques à l'interface est conditionnée par la différence éventuelle entre le travail de sortie du métal $q\phi_m$ et celui du semiconducteur $q\phi_s$.

Prenons le cas des semiconducteurs de type n mis en contact avec un métal. La jonction Schottky correspond en fait au cas où $q\phi_m > q\phi_s$ (contact redresseur)²⁴. Les électrons du semiconducteur situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du métal. Ils vont donc diffuser vers le métal en laissant derrière eux des atomes donneurs positifs fixes. Ce phénomène s'arrête lorsque les niveaux de Fermi sont alignés. Une zone désertée apparaît alors dans le semiconducteur. Du côté du métal, le surplus d'électrons se concentre sur une zone infiniment mince.

Lorsque $q\phi_m < q\phi_s$, il y a contact ohmique (on ne parle donc plus de jonction Schottky). Les électrons du métal situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du semiconducteur. Ils vont donc diffuser du métal vers le semiconducteur. Il y alors apparition d'un déficit de porteurs négatifs dans le métal (phénomène négligeable) et accumulation de porteurs négatifs dans le semiconducteur, conduisant finalement à l'alignement des niveaux de Fermi. Il y a apparition d'une zone d'accumulation dans le semiconducteur. Cette dernière est capable de conduire l'électricité si une tension lui est appliquée.

Pour les semiconducteurs de type p, il suffit d'inverser les conditions entre $q\phi_m$ et $q\phi_s$ ²⁴. La Figure 10 donne une représentation schématique des différents cas de figure rencontrés lors d'un contact métal-semiconducteur.

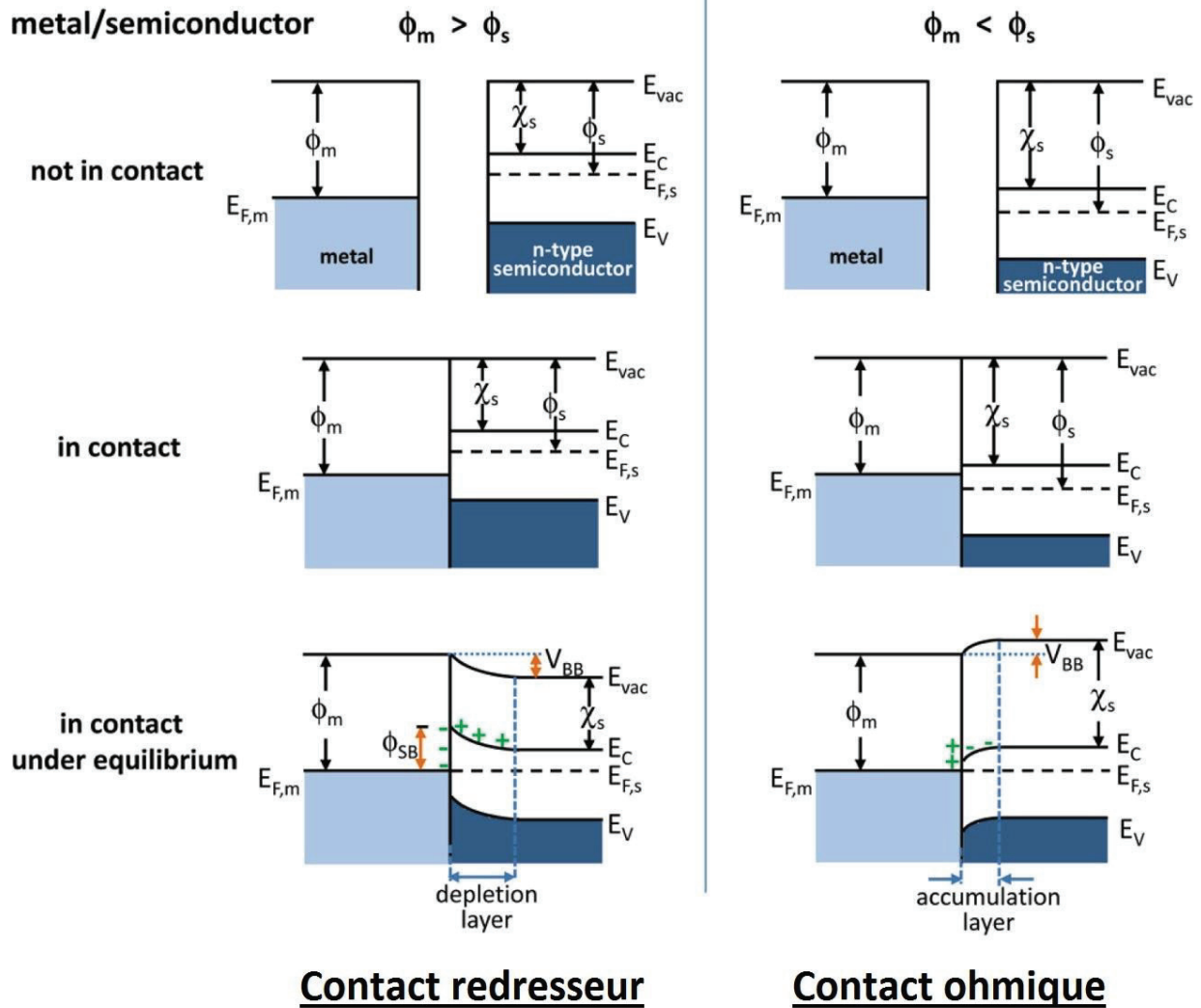


Figure 10 : Représentation schématique des différents cas de figure rencontrés lors d'un contact métal-semiconducteur de type n (E_{vac} : énergie du niveau de vide, E_c : énergie minimum de la bande de conduction, E_v : énergie maximale de la bande de valence, ϕ_m : fonction de travail du métal, ϕ_s : fonction de travail du semiconducteur et χ_s : affinité électronique du semiconducteur)²⁵

D'un point de vue mécanistique, une hétérojonction est souvent utilisée afin d'obtenir une séparation de charge améliorée dans les matériaux optoélectroniques, les photocatalyseurs et les cellules photochimiques. Un champ électrique est créé à travers l'interface métal-semiconducteur. Les photons de la lumière sont absorbés par le semiconducteur créant des paires électrons-trous. Les électrons diffusent vers le bas sur la bande de conduction courbée (induite par l'équilibre des niveaux de Fermi) vers le métal et les trous remontent vers la surface du semiconducteur du côté de l'électrolyte.

Ces phénomènes donnent lieu à une séparation de charge efficace²⁶ et des performances améliorées pour les réactions redox, comme présenté à la Figure 11 qui représente un contact ohmique M-SCp.

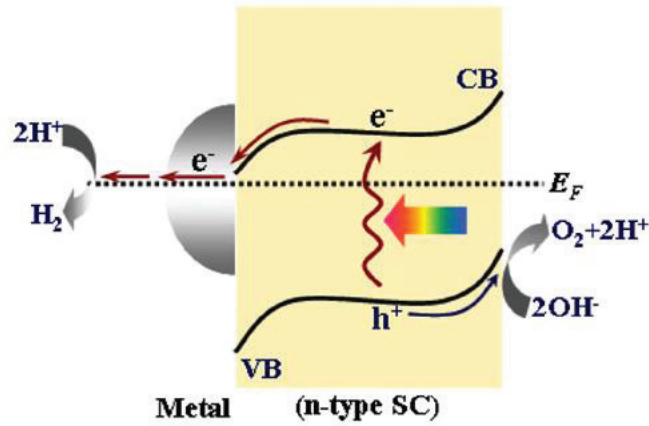


Figure 11 : Principe de fonctionnement d'une hétérojonction métal-semiconducteur dans le cadre de la réduction photocatalytique de l'eau pour la production de dihydrogène²⁶

II Les hétérojonctions semiconducteur-métal-semiconducteur

Un concept intéressant consiste au développement de solides constitués d'hétérojonctions multiples de type semiconducteur-métal-semiconducteur, autrement nommées hétérojonctions p-n avec jonction ohmique intercalée (PNHO)²⁶. Le principe de fonctionnement d'une configuration de solide photocatalytique de type SC/M/SC est présenté sur la Figure 12. Lors de l'absorption de photons d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite des deux semiconducteurs, les électrons et les trous sont séparés dans les régions de charge d'espace respectives des semiconducteurs.

Les électrons et les trous les plus énergétiques sont alors disponibles pour les réactions d'oxydoréduction de surface dans le cas de la photocatalyse. De plus, les porteurs de charges photogénérées moins énergétiques (non-opérant pour la réaction photocatalysée) vont migrer vers la couche ohmique à l'interface des deux semiconducteurs où ils subissent une recombinaison non-radiative dans la phase métallique. Cette recombinaison induit néanmoins une perte potentielle d'énergie correspondant à la somme des bandgap des solides seuls moins le bandgap composite.

En plus de la séparation physique créée entre les sites de réduction et les sites d'oxydation, ce système permet d'atteindre des différences de potentiels importantes par l'addition partielle de deux bandgap ($E_{g\text{-composite}}$), associés à des longueurs d'onde peu énergétiques (soit dans le visible). Pour que ce genre de système fonctionne, la fonction de travail de la couche ohmique de métal doit être en adéquation avec les positions de bandes des deux semiconducteurs de sorte que les électrons du semiconducteur n et les trous du semiconducteur p soient attirés par la couche ohmique²⁶.

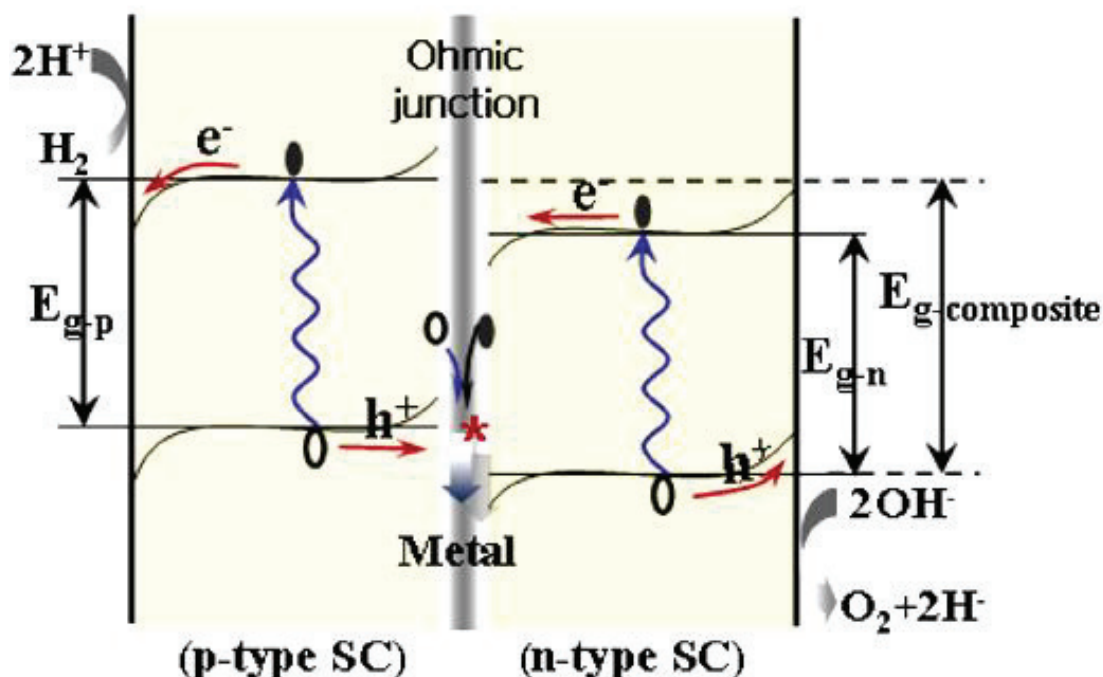


Figure 12 : Principe de fonctionnement des hétérojonctions SCp-M-SCn dans le cadre de la réduction photocatalytique de l'eau pour la production de dihydrogène²⁶

Ce type de système réactionnel est couramment appelé système en Z car il correspond à un ensemble de deux réactions photocatalytiques connectées par une série de médiateurs redox. Le système est donc constitué d'une partie oxydante conduisant les trous et d'une partie réductrice conduisant les électrons. A l'interface, un médiateur redox permet un transfert des électrons-trous entre les deux compartiments photocatalytiques absorbant des photons efficaces et a déjà été utilisé pour la réaction de water splitting²⁷.

Lors de nos travaux, nous avons cherché à appliquer ce schéma en Z à la réduction photocatalytique du CO_2 . Cette stratégie permettrait de limiter les processus de recombinaisons des charges photogénérées tout en accédant à des potentiels d'oxydoréduction adéquats pour la conversion du CO_2 avec H_2O en hydrocarbures sous irradiation visible.

La réduction photocatalytique du CO₂

I Généralités

En 1979, Inoue et Fujishima *et al.* ont été les premiers à faire part d'étude concernant l'utilisation de semiconducteurs inorganiques opérants pour la réduction photocatalytique du CO₂ avec H₂O en méthanol, acide formique et formaldéhyde²⁸. Depuis, de nombreux autres systèmes photocatalytiques employant des semiconducteurs ont été étudiés²⁹⁻³⁷. Bien qu'il reste de nombreux problèmes à résoudre, comme la faible sélectivité ou le faible rendement quantique, le développement de photocatalyseurs semiconducteurs semble intéressant. En effet, les semiconducteurs inorganiques, plus particulièrement les oxydes de métaux, sont des solides stables et des collecteurs de lumière efficaces.

Comme mentionné auparavant, l'absorption de lumière par un semiconducteur provoque le transfert d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Un exciton (paire électron-trou) est généré simultanément, l'électron (e⁻) excité dans la BC et le trou (h⁺) dans la BV^{33,38}. Les électrons peuvent, selon leur potentiel, être utilisés pour la réduction du CO₂. La Figure 13 présente les demi-équations de réduction du CO₂ ainsi que leurs potentiels associés mesurés en milieu aqueux à pH 7.

- | | |
|--|--------------|
| 1) CO ₂ + e ⁻ → ·CO ₂ ⁻ | E° = -1,90 V |
| 2) CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O | E° = -0,53 V |
| 3) CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH | E° = -0,61 V |
| 4) CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O | E° = -0,48 V |
| 5) CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O | E° = -0,38 V |
| 6) CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + H ₂ O | E° = -0,24 V |
| 7) 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ | E° = -0,41 V |

Figure 13 : Demi-équations de réduction du CO₂

(en milieu aqueux, à pH 7, dans les conditions standards de température et de pression, vs ENH)

La réaction de formation d' H_2 à partir d' H_2O (photolyse de l'eau ou water splitting) est souvent en compétition avec la réduction du CO_2 . Ceci reste l'un des problèmes majeurs concernant ce sujet de recherche. En effet, le potentiel standard de réduction des protons de l'eau en dihydrogène est faible ($E_{\text{red}}^0 = -0,41\text{V}$), est beaucoup plus faible que le potentiel standard de réduction du CO_2 en $\text{CO}_2^{\circ-}$ ($E_{\text{red}}^0 = -1,9\text{V}$)³⁹.

D'autre part, le trou photogénéré est neutralisé par l'injection d'électron venant d'une espèce donneuse (réducteur). Pour utiliser l'eau comme réducteur, le potentiel de la BV doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau.

La photoactivité des matériaux semiconducteurs dépend de différents paramètres : a) la composition du milieu réactionnel b) l'adsorption des réactifs (H_2O et CO_2) c) le type de semiconducteur et ses caractéristiques physico-chimiques d) la capacité d'absorption de la lumière du semiconducteur.

Les photocatalyseurs à base de TiO_2 restent très utilisés pour la conversion du CO_2 et pour toute réaction photocatalytique en général. En effet, le dioxyde de titane présente de nombreux avantages : propriétés d'oxydation puissantes, bon potentiel de transfert de charge, faible coût et importante résistance à la corrosion^{40,41}. Cependant, le TiO_2 seul ne présente une activité que lorsqu'il est irradié par de la lumière UV du fait de son bandgap élevé (3,20 eV pour l'anatase)⁴². Différentes techniques de modification du dioxyde de titane ont été mises en œuvre afin d'obtenir un photocatalyseur répondant à la lumière visible. Les stratégies les plus connues sont les suivantes : le dopage par des métaux ou des non-métaux^{43,44}, la sensibilisation par l'utilisation de colorants, l'utilisation de nanocarbones⁴⁵, de graphène⁴⁶, d'enzymes⁴⁷ et de nouveaux sensibilisants⁴⁸.

En plus de l'utilisation de photocatalyseurs sensibles à la lumière visible, un design efficace des photoréacteurs est indispensable. Les réacteurs les plus largement étudiés pour le moment sont les photoréacteurs de type slurry, lit fixe et à revêtement de surface. En général, les réacteurs photocatalytiques doivent fournir une haute surface d'interaction pour permettre une collecte et une distribution de l'irradiation solaire efficaces afin d'atteindre la meilleure conversion.

II Evaluation de l'efficacité photocatalytique de la réduction du CO₂

Malgré son appartenance à la catalyse hétérogène, la photocatalyse est un processus à évaluer différemment. En catalyse, la vitesse de réaction par site actif peut être estimée afin de refléter l'activité catalytique, le « turnover frequency » est habituellement utilisé. En photocatalyse, il n'existe pas de site actif au sens donné en catalyse classique. Ces réactions sont plutôt gouvernées par une densité de sites actifs exposés à la lumière. Chaque particule de catalyseur ne voit pas la même quantité de lumière au même moment en particulier pour les suspensions. Lors d'une analyse cinétique classique, des constantes de vitesse sont estimées et comparées. Les trous et les électrons induisant des réactions d'oxydo-réduction, il semble possible d'estimer les constantes de vitesse de ces espèces (k_{redox}). En parallèle des réactions photocatalytiques, la réaction de recombinaison entre les trous et les électrons a également lieu. L'activité photocatalytique dépend alors aussi de la constante de vitesse du processus de recombinaison ($k_{\text{recombinaison}}$). Le ratio $k_{\text{redox}}/k_{\text{recombinaison}}$ devrait rendre compte de l'activité photocatalytique intrinsèque d'un système. Malheureusement, ce processus de recombinaison ne conduisant à la formation d'aucun produit dosable, il n'existe aucun moyen d'estimer $k_{\text{recombinaison}}$ ⁴⁹.

Pour la réduction photocatalytique du CO₂, deux types de grandeurs sont généralement utilisées pour comparer des systèmes photocatalytiques entre eux : des mesures comparables aux réactions de catalyse classique et des mesures spécifiques à la photocatalyse.

1 Mesures basées sur le catalyseur

L'efficacité de la photoréduction du CO₂ peut être mesurée directement grâce à la vitesse de formation des produits pendant une période donnée sous irradiation et par gramme de catalyseur comme en catalyse hétérogène classique⁵⁰. Cette grandeur R (Eq 1.) est généralement donnée en $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$. Mais cette mesure ne prend pas en compte le phénomène d'absorption de la lumière.

$$\text{Eq 1. } R = \frac{n(\text{Produits})}{\text{Temps} \times m(\text{Catalyseur})}$$

2 Mesures basées sur la lumière

Les photons étant des réactifs, il est primordial de connaître les rendements quantiques total (Eq 2.) et apparent (Eq 3.) des réactions photocatalytiques afin de les comparer entre elles⁵⁰.

$$\text{Eq 2. Rendement quantique total (\%)} = \frac{\text{Nombre d'électrons ayant réagis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \times 100$$

$$\text{Eq 3. Rendement quantique apparent (\%)} = \frac{\text{Nombre d'électrons ayant réagis}}{\text{Nombre de photons incidents}} \times 100$$

Les rendements quantiques apparents (RQ_{App}) de la photoreduction du CO₂ en différents hydrocarbures peuvent être calculés grâce aux équations suivantes (Eq 4-6.)⁵⁰.

$$\text{Eq 4. } RQ_{App} \text{ en CO (\%)} = \frac{2 \times \text{Nombre de molécules de CO}}{\text{Nombre de photons incidents}} \times 100$$

$$\text{Eq 5. } RQ_{App} \text{ en CH}_3\text{OH (\%)} = \frac{6 \times \text{Nombre de molécules de CH}_3\text{OH}}{\text{Nombre de photons incidents}} \times 100$$

$$\text{Eq 6. } RQ_{App} \text{ en CH}_4 (\%) = \frac{8 \times \text{Nombre de molécules de CH}_4}{\text{Nombre de photons incidents}} \times 100$$

Ces efficacités quantiques restent très faibles (de l'ordre de 10⁻¹ % au maximum) compte tenu du nombre important de photons incidents. Mais depuis les années 80, des efforts considérables ont été réalisés concernant l'absorption de lumière visible et la séparation des porteurs de charges photogénérés. Ces améliorations passent notamment par le design de nouvelles structures pour les catalyseurs inorganiques et donc l'optimisation et le développement de techniques de synthèse de ces matériaux.

III TiO_2 et matériaux apparentés

En 1983, Halmann *et al.* évaluèrent les performances, pour la réduction du CO_2 en milieu aqueux, d'un prototype de collecteur solaire utilisant les propriétés photocatalytiques de trois semiconducteurs : TiO_2 , SrTiO_3 et CaTiO_3 . Ils constatèrent la production de formaldéhyde, d'acide formique et de méthanol. Les efficacités de conversion énergétique de la lumière étaient comprises entre 0,001% et 0,016%⁵¹.

Anpo *et al.* étudièrent la réduction photocatalytique du CO_2 avec de la vapeur d'eau sur des photocatalyseurs à base de TiO_2 ancré dans des micropores de zéolithes. Ceux-ci présentèrent une très haute sélectivité en méthanol gazeux⁵².

L'une des possibles étapes limitantes est l'oxydation de l'eau, c'est pourquoi des tests ont été effectués en présence de donneurs sacrificiels d'électrons comme les alcools par exemple⁵³⁻⁵⁷. Il a été rapporté que la réduction photocatalytique du CO_2 par TiO_2 en présence d'isopropanol donne sélectivement du méthane⁵⁵. La formation d'acétone, produit de l'oxydation de l'isopropanol, a également été constatée. Cependant, seulement une légère augmentation de l'efficacité de la réaction fut observée après ajout de l'agent sacrificiel isopropanol. Ce qui laisse penser que l'oxydation de l'eau n'est pas nécessairement l'étape limitante pour ce catalyseur.

Le TiO_2 , avec ses valeurs de bandgap d'environ 3,0 et 3,2 eV pour la phase rutile et anatase respectivement, remplit les conditions thermodynamiques requises pour mener à bien la plupart des réactions photocatalytiques. De nombreux métaux nobles ou de transition associés, déposés ou imprégnés sur TiO_2 peuvent limiter les processus de recombinaison des paires électron-trou photogénérées et donc améliorer son activité photocatalytique. N'étant actif que dans l'UV, il est également possible de le combiner avec d'autres semiconducteurs afin d'étendre le spectre d'action au domaine visible. La Figure 14 résume les différentes techniques investiguées afin d'améliorer les performances photocatalytiques de TiO_2 , notamment sa capacité à absorber la lumière visible.

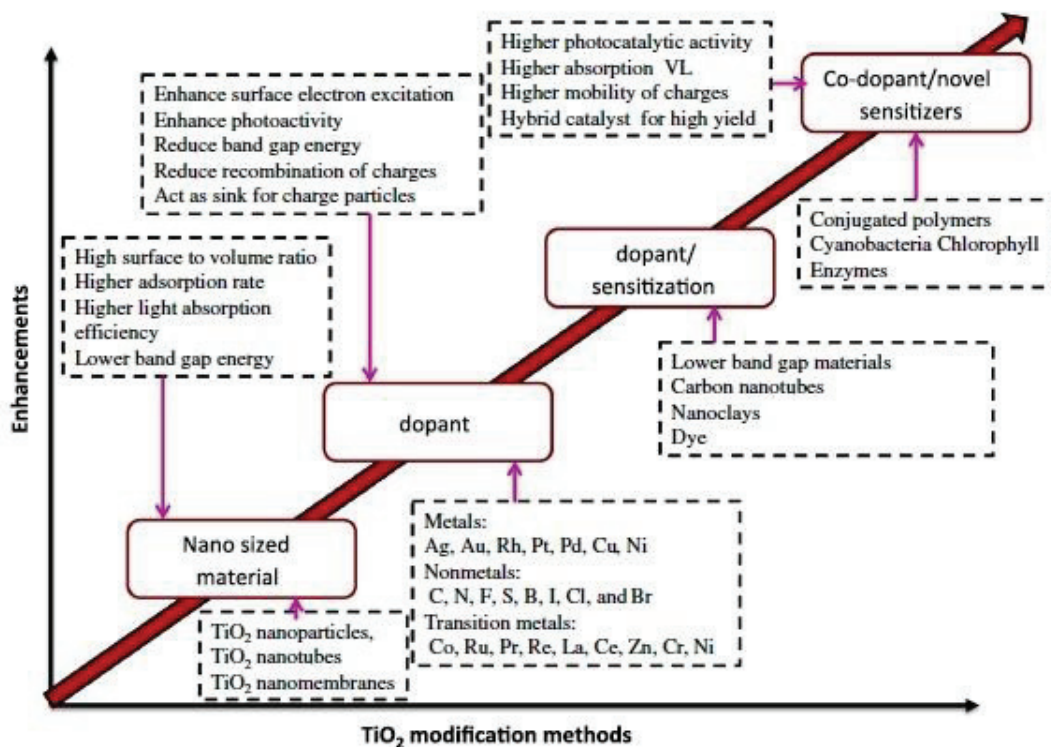


Figure 14 : Représentation schématiques des différentes techniques de modifications de TiO_2 et des impacts sur les performances²³

Un point souvent proposé dans la littérature est le dopage du semiconducteur TiO_2 avec différents métaux ou d'autres semiconducteurs pour la réduction du CO_2 . Un bref focus sur ces aspects est présenté dans la suite.

1 Dopage de TiO_2 par des anions ou des cations

Le dopage par des anions ou des cations est une technique permettant d'étendre le spectre d'action d'un semiconducteur, originellement actif uniquement dans l'UV, au visible. Concernant le dopage cationique, l'ajout d'impuretés au sein du cristal conduit à la création de niveaux d'énergie supplémentaires dans la structure de bande du semiconducteur. Ceci permet de réduire son bandgap ainsi que d'influencer la vitesse de recombinaison et la vitesse de transfert des électrons aux interfaces⁵⁰.

Le dopage anionique permet de créer une nouvelle bande de valence de potentiel plus bas et donc d'activer le système dans le visible. Ce type de dopage s'avère plus efficace que le dopage cationique qui lui peut conduire à la formation d'un nombre plus important de centres de recombinaison. Des nanotubes de TiO_2 dopés à l'azote ont été synthétisés par l'équipe de Zhao *et al.* par voie hydrothermale. La substitution des atomes d'oxygène de la maille par des atomes d'azote amène à l'activation du photocatalyseur dans le visible notamment lors de la

photoréduction du CO_2 en différents hydrocarbures (HCOOH , HCHO , $\text{CH}_3\text{OH}\dots$)⁵⁸. La conversion est alors multipliée par un facteur 20.

La sensibilisation de semiconducteurs possédant des larges band-gap avec des semiconducteurs de bandgap étroits sous forme de quantum dots (QDs)⁵⁹, des colorants⁶⁰ ou encore des métaux nobles⁶¹ est une également stratégie efficace pour parvenir à la photoréduction du CO_2 dans le visible.

2 Sensibilisation par association avec un semiconducteur sous forme de QDs

Plusieurs équipes ont cherché à activer TiO_2 dans le visible en l'associant à d'autres semiconducteurs déposés en surface sous forme de quantum dots. Wang *et al.* ont choisi d'employer des QDs de PbS de différentes tailles déposés sur Cu/TiO_2 afin de photoconvertir le CO_2 en CO , CH_4 et C_2H_6 . Le système PbS-QDs- Cu/TiO_2 irradié uniquement en lumière blanche (420-610 nm) est 5 fois plus actif que Cu/TiO_2 . Le phénomène de courbure de bande entre PbS-QDs de faible band-gap et TiO_2 , se mettant en place lors de l'irradiation, tend à favoriser la séparation des charges à travers l'interface. Les phénomènes de recombinaison se trouvent défavorisés grâce à une vitesse d'injection d'électrons plus importante (transfert électronique ≈ 1 ns)⁵⁹. Cette même équipe de recherche avait également mis en avant l'effet bénéfique des quantum dots de CdSe déposés sur Pt/TiO_2 pour la réduction photocatalytique du CO_2 dans le visible⁶². Le semiconducteur CdSe possède un potentiel de bande de conduction légèrement supérieur à celui de la bande de conduction de TiO_2 . De plus, déposé sous forme de quantum dots, il induit néanmoins un confinement déplaçant alors sa bande de conduction vers de plus hautes énergies. Durant l'irradiation du système par une lumière visible, cette modification de sa structure de bande facilite l'injection de charges dans TiO_2 conduisant à la formation de CH_4 , CH_3OH , CO et H_2 à partir du CO_2 et H_2O .

3 Sensibilisation par adjonction de colorants en surface de TiO_2

L'adjonction de molécules colorantes en surface de TiO_2 peut également permettre d'activer ce dernier dans le visible. En 2007, Ozcan *et al.* exposèrent le bénéfice apporté par le complexe $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$ déposé en surface de films de TiO_2 pour l'absorption de lumière visible. Cette association colorant-semiconducteur avait permis de photoconvertir le CO_2 en méthane grâce à l'absorption des photons issus de la lumière visible par le complexe puis au transfert des électrons photogénérés vers la bande de conduction de TiO_2 ^{63,64}. Plus récemment, Yuan *et al.* ont réussi à déposer un complexe à base de cuivre(I) stable à l'air en surface de TiO_2 pour la conversion du CO_2 en méthane dans le visible⁶⁰.

4 Sensibilisation de TiO_2 par dépôt de particules métalliques

Les métaux déposés à la surface de TiO_2 agissent habituellement comme une cuvette pour les porteurs de charges photogénérées et peuvent ainsi améliorer les processus de transfert de charges aux interfaces. A l'intérieur du système M/TiO_2 , les électrons photo-excités sont supposés être transférés de la bande de conduction du TiO_2 vers les particules métalliques, alors que les trous subsistent à sa surface⁶⁵. Différents métaux (Ag, Au, Rh, Pt, Cu, Sn et Ni) ont été testés afin d'améliorer la photoactivité et la sélectivité de TiO_2 pour la réduction du dioxyde de carbone. Les cas spécifiques du platine et de l'or sont présentés ci-après.

4.1 Cas du platine

Le catalyseur donnant le meilleur rendement en méthane est le TiO_2 sous forme de nanoparticules chargées avec 0,12 pds% de Pt. Il permet de produire $0,0565 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ti}}^{-1}$ (soit 6 fois plus qu'avec TiO_2 seul) avec un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,02$ et une durée d'irradiation UV de 7 h⁶⁶. Zhang *et al.* ont également testé ce matériau pour différents ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ allant jusqu'à 0,85 et jusqu'à 17 h d'irradiation, le rendement en méthane reste identique. De plus, l'utilisation de nanotube de TiO_2 chargés avec 0,15 pds% de Pt permet d'atteindre un rendement en méthane de $0,45 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ti}}^{-1}$ (avec un ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,85$ et une durée d'irradiation de 17 h). La forme géométrique de TiO_2 a donc également une influence. Une proposition a été faite concernant le mécanisme de réduction photocatalytique du CO_2 en méthane avec de la vapeur d'eau sur les catalyseurs Pt/TiO_2 . Lorsque le système est irradié avec une lumière UV avec une énergie photonique suffisante, des paires électron-

trou et des espèces à l'état excité $[\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-]^*$ sont générées⁶⁷. Ensuite, une partie des électrons et des trous se recombinent et rayonnent en chaleur ou lumière (photoluminescence), alors que l'autre partie réagit avec les réactifs adsorbés à la surface de TiO_2 . Comme le platine possède une fonction de travail supérieure à celle de TiO_2 , des électrons sont transmis aux particules de métal et évitent les phénomènes de recombinaison avec les trous. Ce processus permet d'augmenter la durée de vie des charges photogénérées qui seront donc plus longtemps disponibles pour les réactions d'oxydo-réduction à la surface du catalyseur. Le mécanisme est résumé par les équations présentées sur la Figure 15.

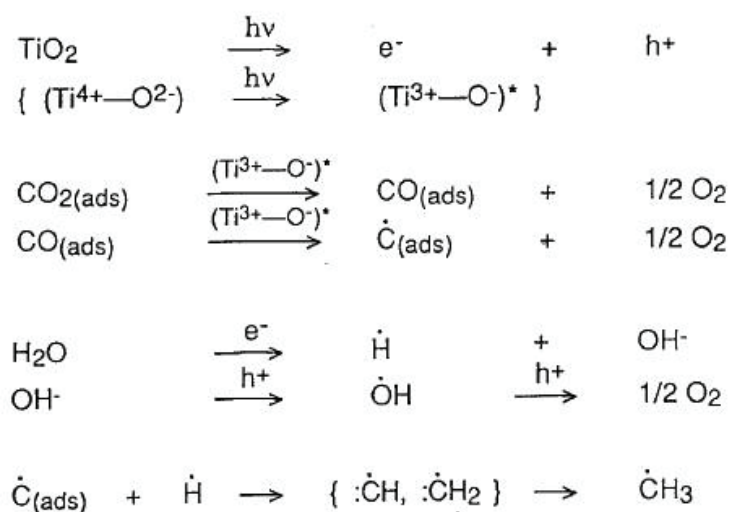


Figure 15: Mécanisme de réduction photocatalytique du CO_2 sur TiO_2 en présence d' H_2O proposé par Anpo *et al*⁶⁷

La conversion photocatalytique d'un mélange gazeux de CO_2 et H_2O en méthane sur des catalyseurs Pt/TiO_2 sous forme de nanoparticules ou de nanotubes irradiés sous UV a été ainsi étudiée dans des conditions douces (basses pression et température). Une teneur appropriée en métal peut manifestement améliorer l'activité photocatalytique du matériau.

4.2 Cas du cuivre

L'utilisation de systèmes contenant du TiO_2 et du cuivre sous forme de poudre permet de produire du méthanol, du formaldéhyde, du méthane et du monoxyde de carbone⁶⁸. Comme aucun produit réduit n'est détecté en absence de cuivre dans le cadre de cette étude, Hirano *et al.* émettent l'hypothèse que ce métal jouerait le rôle de réducteur et de co-catalyseur pour la réaction photocatalytique.

Pour ce type de réactions photocatalytiques, des métaux supportés sur des semiconducteurs sous forme de poudre sont généralement utilisés afin de s'affranchir d'une partie des phénomènes de recombinaisons des charges photoinduites. Leur travaux précédents sur des réactions de dégradation de l'acide acétique, photocatalysées par des suspensions de TiO_2 , suggéraient déjà que le mélange de poudre de Cu^0 dans les suspensions favorisait autant le processus photocatalytique que les métaux supportés sur TiO_2 ⁶⁹. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un transfert rapide d'électrons excités vers les particules de cuivre, la séparation de charges est alors améliorée. Les réactions de réduction se dérouleraient donc sur les sites métalliques, laissant les sites du semiconducteur disponibles pour les réactions d'oxydation par les trous positifs. Des ions Cu^{2+} ont également été identifiés, ils résultent probablement de l'oxydation du cuivre métallique par les trous. Ceci révèle que les particules de cuivre n'offrent pas uniquement des sites de réduction du CO_2 mais remplissent également le rôle d'espèces réductrices réagissant avec les trous sur le semiconducteur. La formation des ions cuivriques avec le temps suit un profil précis, leur concentration augmente durant les trois premières heures d'irradiation jusqu'à atteindre un plateau qui dure six heures. Ensuite, cette concentration décroît rapidement tout comme les concentrations en produits de réduction comme le méthanol et le formaldéhyde. Ces observations suggèrent que les ions cuivriques, une fois formés, sont réduits et déposés à la surface de TiO_2 , entrant alors en compétition avec CO_2 pour les réactions avec les électrons et accompagnant simultanément la réoxydation des produits organiques par les trous⁷⁰. La formation d'ions cuivriques n'est pas constatée pour des milieux de pH supérieur à 6, ils précipiteraient sous forme d'oxyde. La Figure 16 donne une représentation simplifiée du processus de fonctionnement du cuivre en tant que co-catalyseur et réducteur.

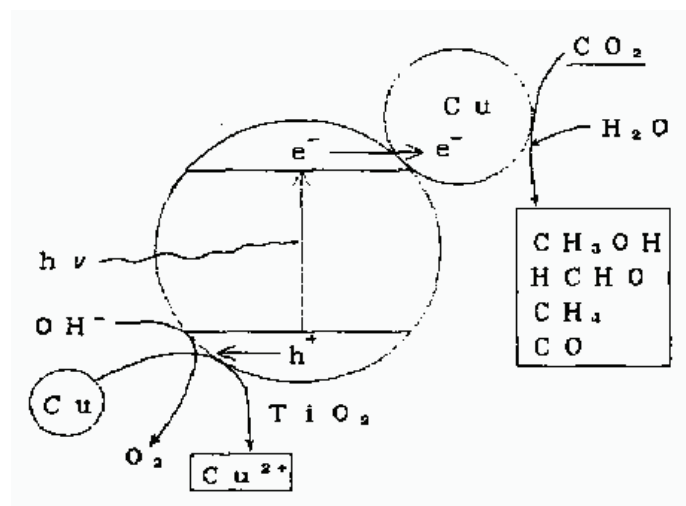


Figure 16: Schéma du fonctionnement supposé de la réduction du CO_2 photocatalysée par un mélange de poudres de TiO_2 et Cu en suspension⁶⁸

La réduction photocatalytique de CO_2 par des TiO_2 chargés Cu, Cu_2O et CuO ont été réalisées en dispersion aqueuse en l'absence de donneur sacrificiel d'électron et comparées⁷¹. Dans chacun des cas, le méthanol se trouvait être le seul produit de réaction et le meilleur rendement fut obtenu pour le TiO_2 dopé avec 3 pds% de CuO ($3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$). La réactivité du TiO_2 seul a été déterminée : $R = 135 \mu\text{mol (g cat.)}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et $\Phi = 0,0586$. Le catalyseur $3\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ présente lui un R de $443 \mu\text{mol (g cat.)}^{-1}.\text{h}^{-1}$ avec $\Phi = 0,1923$, donc des performances trois fois supérieures au TiO_2 nu.

5 Création de composites à base de TiO_2

5.1 Association de TiO_2 avec d'autres semiconducteurs

L'utilisation de composites possédants des jonctions SC1-SC2 permet une séparation spatiale des charges photogénérées. Comme le montre la Figure 17, lors de l'irradiation de ce type de système, les électrons photogénérés au niveau de la bande de conduction de potentiel le plus élevé (SC1) vont migrer vers la bande de conduction de potentiel plus faible (SC2). De leur côté, les trous vont se concentrer au sein de la bande de valence la moins énergétique.

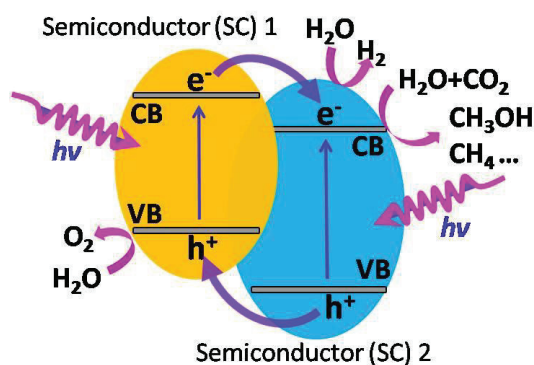


Figure 17 : Représentation schématique des transferts de charge opérant dans un système composites comportant des hétérojonctions SC1-SC2⁵⁰

L'équipe de Qin *et al.* a utilisé des composites de types CuO/TiO₂ pour la réduction photocatalytique du CO₂ avec un agent sacrificiel (méthanol) en formiate de méthyle sous irradiation visible⁷². Bien que la réaction visée et l'emploi d'un agent sacrificiel carboné s'éloignent de la photosynthèse artificielle, l'activité du composite dans le visible est indéniable, comme le montre la Figure 18.

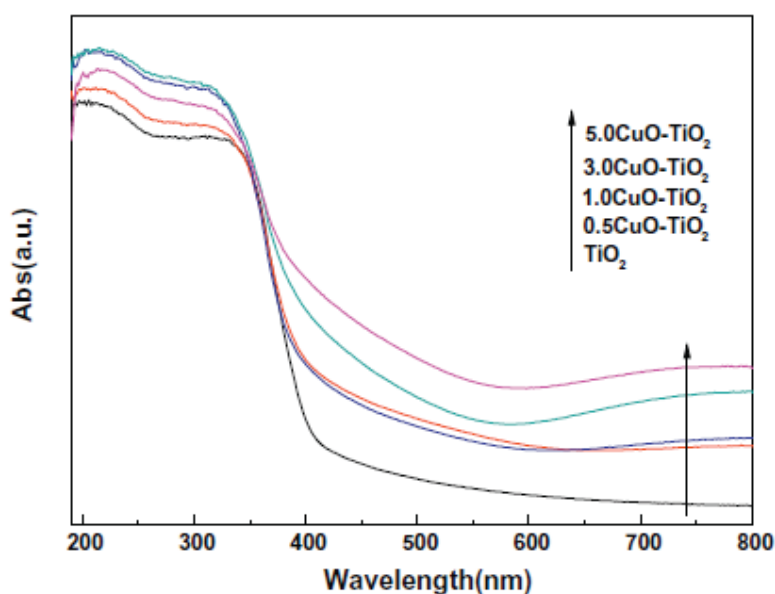


Figure 18 : Spectres UV-Vis mesurés en réflexion diffuse pour différents composites CuO/TiO₂ préparés par Qin *et al.*⁷²

Concernant la photosynthèse artificielle pure, l'amélioration de la réponse de TiO₂ dans le visible a également été étudiée par Wang *et al.* grâce à l'emploi de composites CeO₂-TiO₂ pour la réduction du CO₂ avec H₂O sous irradiation solaire⁷³.

En outre, il est possible de créer des systèmes composites en associant différentes phases cristallines du même semiconducteur. Dans le cas de TiO₂, les phases anatase, brookite et

rutile peuvent être combinées afin de prolonger la durée de vie des charges photogénérées en améliorant leur séparation spatiale. Le meilleur exemple, TiO₂ P25, est composé à 80% d'anatase et 20% de rutile ce qui lui confère une activité photocatalytique remarquable notamment envers la dégradation de polluants organiques. D'autres exemples existent dans la littérature. En effet, Wang *et al.* ont synthétisé des nanotubes d'anatase dopés avec des nanoparticules de rutile⁷⁴. Le composite démontre un rendement de photoconversion du CO₂ en CH₄ supérieur à celui des nanotubes d'anatase seuls. L'équipe de Le *et al.* a elle synthétisé un composite anatase-brookite sous forme de nanoparticules permettant de photoconvertir CO₂ en CH₃OH en lumière visible à hauteur de 0,478 μmol.g⁻¹.h⁻¹ soit 3 fois plus que la phase anatase seule⁷⁵.

5.2 Photocatalyseurs composites de type SC-M-TiO₂

Inspirés du Z-Scheme de la photosynthèse naturelle, quelques rares équipes ont proposé la préparation de solides à jonction multiples à base de TiO₂.

On peut reprendre l'étude de Wang *et al.* sur la photoréduction du CO₂ avec H₂O en lumière visible catalysée par des matériaux hétérostructurés de type CdSe/Pt/TiO₂⁶². Des nanoparticules de TiO₂ P25 et des quantum dots de CdSe ont été utilisés. Ces chercheurs ont réalisé la conversion photocatalytique du CO₂ avec H₂O en méthane et méthanol et en utilisant seulement la lumière visible ($\lambda = 420$ nm). Après 4 h d'irradiation, la quantité de CO₂ a diminué de 10% dans le réacteur semi-ouvert. Une quantité de méthane et de méthanol ont été détectées à hauteur 48 ppm.g⁻¹.h⁻¹ et 3,3 ppm.g⁻¹.h⁻¹ respectivement. Des traces de dihydrogène et de monoxyde de carbone ont également été observées. La composition en produits finaux semble aussi dépendre du métal. Cette étude souffre néanmoins de certaines imprécisions, notamment le fait qu'il n'est pas évident de savoir s'ils ont synthétisé de manière sélective des contacts CdSe/Pt et Pt/TiO₂ plutôt que CdSe/TiO₂, et donc d'attester d'un réel gain attribuable aux hétérojonctions SC-M multiples. De plus, la photoréduction du métal Pt peut parfois rester incomplète puisque Wang *et al.* ont identifié du platine (teneur : 0,5 pds%) sous trois degrés d'oxydation différents : Pt⁰ \approx 76%, Pt¹⁺ \approx 11% et Pt²⁺ \approx 13%. Enfin, une dégradation plus ou moins lente du catalyseur peut être observée le plus souvent due à l'oxydation des systèmes de type CdSe.

En parallèle de nos travaux de recherche, une étude sur des matériaux composites de type SC-M-TiO₂ pour la conversion photocatalytique du CO₂ a également été réalisée à l'université de Xiamen. En 2013, des résultats concernant le composite Cu₂O@Pt/TiO₂ ont été publiés⁷⁶. Ce composite a été synthétisé par photoréduction successives de H₂PtCl₆ et CuSO₄ sur TiO₂ P25.

Des précautions semblent avoir été prises afin de pallier le caractère versatile de l'oxyde de cuivre (séchage sous vide). L'étude de l'adsorption de CO par spectroscopie infrarouge in-situ (sans remise à l'air de l'échantillon) semble révéler la formation de Cu au degré d'oxydation +1. Des tests batch ont été réalisés avec 0,2 MPa de CO₂ et 12,3 kPa d'eau (amenée par chauffage à 50°C de 4 ml d'eau dans le fond du réacteur). Le matériau, contenant 1,7 pds% de Cu élémentaire et 0,9 pds% de Pt, montre des performances pour la conversion de CO₂ en CH₄ 28 fois, 3 fois et 4 fois plus importantes que les références TiO₂, Pt/TiO₂ et Cu₂O/TiO₂ dans les mêmes conditions. Sa production en CO est deux fois plus élevée que celles enregistrée pour ces mêmes références. Cependant, une production d'H₂ a été identifiée pour le composite, n'étant alors sélectif qu'à 85 % envers la conversion du CO₂ contre 80% pour la référence Cu₂O/TiO₂. Cette production d'H₂ est issue d'une réaction secondaire de recombinaison des protons générés par l'oxydation de l'eau, protons qui n'interviennent donc pas dans la réduction de CO₂ en CH₄.

Quelques travaux connexes existent tout de même pour ce type de solide, mais sans lien avec la conversion du CO₂, avec par exemple un CdS-Au-TiO₂ montrant des performances améliorées (au moins x2 en vitesse de réaction vs. TiO₂) en dégradation du bleu de méthylène⁷⁷ ou encore pour la réaction de water splitting⁷⁸.

Les avantages de TiO₂ en termes d'activité photocatalytique, de synthèse et de coût sont indéniables. En effet, le potentiel de réduction de CO₂ en radical anion CO₂⁻ est beaucoup plus négatif que le potentiel de la bande de conduction de TiO₂. Le transfert direct d'électron de TiO₂ vers CO₂ n'est donc pas favorisé du point de vue thermodynamique. La réduction des protons est plus favorable et entre donc en compétition avec la réduction de CO₂. De plus, les trous générés dans la bande de valence de TiO₂ possède un potentiel très positif (+2,94 V vs ENH), créant ainsi un environnement très oxydant en surface de TiO₂ (h⁺ et OH°). C'est d'ailleurs la raison pour laquelle TiO₂ est généralement employé pour l'oxydation de polluants organiques. Ainsi, les espèces organiques issues de la réduction de CO₂ pourraient être réoxydées par TiO₂. Des agents sacrificiels sont parfois employés afin de piéger les trous photogénérés. La Figure 19 regroupe différents exemples de photocatalyseurs à base de TiO₂ utilisés pour la réduction photocatalytique du CO₂.

Category	Best system	Co-catalyst	Major product	$R_{\max}^{[a]}$	Minor prod- ucts	Traces	Ref.	
TiO ₂ (P-25) in suspension	TiO ₂ (P-25) particles	–	CH ₃ OH	3.4 ^[b]	CH ₄		[110]	
TiO ₂ anatase particles with a crystallite diameter ranging from 4.5 to 29 nm	14 nm anatase particles	–	CH ₄	0.4	CH ₃ OH	H ₂ , CO	[111]	
TiO ₂ powder (P-25) in 2-propanol	P-25 particles	–	HCOOH	1.2	HCOOH		[62a]	
TiO ₂ (anatase) powders in liquid CO ₂	anatase particles	–	HCOOH	1.2			[112]	
TiO ₂ powder in supercritical fluid CO ₂	anatase particles	–	CH ₄	1.8			[60b]	
TiO ₂ powder (P-25) coated glass pellets	P-25 particles	–	CH ₄	4.11	CO, C ₂ H ₆		[256]	
TiO ₂ (anatase, 325 mesh) in aqueous suspension with propan-2-ol	anatase particles	–	CO	15.3 ^[f]	CH ₄ , H ₂		[73b]	
sputtered TiO ₂ films	mixed-phase TiO ₂	–	CH ₄	0.032		CH ₃ OH	[141]	
TiO ₂ coated onto sapphire disks	anatase particles	–	CH ₄	7	H ₂	C ₂ H ₆	[140]	
immobilized TiO ₂ particles	JRC-TiO-4 particles	–	CH ₄	93		C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄	[150]	
immobilized TiO ₂ particles	JRC-TiO-4 particles	–	CH ₄	0.020		C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , O ₂	[41a]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Ag/TiO ₂ particles	Ag	7.0 wt %	CH ₄	9	H ₂ , CH ₃ OH, CO	[127]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Ag/TiO ₂ particles	Ag	5.2 wt %	CH ₄ +CH ₃ OH	10.5		[128]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Cu/TiO ₂ particles	Cu	2.0 wt %	CH ₃ OH	19.8		[65b]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Cu/TiO ₂ particles	Cu	2.0 wt %	CH ₃ OH	17		[118]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Cu/TiO ₂ particles	Cu	2.0 wt %	CH ₃ OH	20		[65a]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Cu/TiO ₂ (P-25) particles	Cu	3.0 wt %	CH ₃ OH	443		[119]	
sensitized TiO ₂ /SBA-15 composite in suspension	(Cu/TiO ₂) 45 wt %/ SBA-15	Cu	2.0 wt %	CH ₃ OH	627		[121]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Cu-Ce/TiO ₂ particles	Cu/Ce	2.0 wt %	CH ₃ OH	11.3		[120]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	CuO/TiO ₂ particles	CuO	1.0 wt %	HCOOCH ₃	1602		[60a]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	enzyme/TiO ₂ (P-25)	Enzyme		CO	300		[132]	
sensitized TiO ₂ supported on zeolite	Fe-TiO ₂ /HZSM-5	Fe	10.0 wt %	CH ₄ N ₂ O	18 ^[d]		[122]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension		Pd		HCOO ⁻	2.22 ^[e]		[124]	
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Pd/TiO ₂ particles	Pd	2.0 wt %	CH ₄	0.6	CO	C ₂ H ₆	[38b]
sensitized TiO ₂ particles in suspension	Pd/TiO ₂ particles	Pd	2.0 wt %	CH ₄	0.3	C ₂ H ₆	CH ₃ OH, HCOOH, CH ₃ CO ₂ H, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, O ₂	[123]
TiO ₂ anchored on Vycor glass	TiO ₂ particles	–	–	CH ₄	0.11	CH ₃ OH	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CO, O ₂	[138]
TiO ₂ powder	JRC-TiO-4 (anatase) particles	–	–	CH ₄	0.02	CH ₃ OH, CO	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , O ₂	[41a]
quartz wool immersed in P-25 suspension	TiO ₂ (P-25) particles	–	–	CH ₄	0.1	CO, H ₂		[139]
TiO ₂ pellets (made of P-25)	TiO ₂ pellets	–	–	CH ₄	0.22 ^[f]	H ₂	CO	[257]
immobilized TiO ₂ (P-25) powder	TiO ₂ (P-25) particles	–	–	CH ₄	135 ^[g]			[170]
two types of Ti-β-zeolites: Ti-β(OH) and Ti-β(F)	Ti-beta(OH)	–	–	CH ₄	5.8	CH ₃ OH	CO, C ₂ H ₄ , O ₂	[70a]
Ti-containing porous silica (PS) films	Ti-PS (hexagonal, Si/Ti=50)	–	–	CH ₄	7.1	CH ₃ OH		[69b]
Ti-MCM-41; Ti-MCM-48; Ti-SBA-15	Ti-SBA-15	–	–	CH ₄	106	CH ₃ OH	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CO, O ₂	[146]
optical fiber coated with sensitized TiO ₂	sensitized TiO ₂ on glass fiber	Ag	1.0 wt %	CH ₃ OH	4.1			[153]
sensitized TiO ₂ films	anatase films	Au		CH ₄	15 ^[d]	C ₂ H ₆ , HCHO, CH ₃ OH		[169]
optical fiber coated with sensitized TiO ₂	sensitized TiO ₂ on glass fiber	Cu	1.2 wt %	CH ₃ OH	0.5			[151]
glass wool supported sensitized TiO ₂ -SiO ₂ composite	porous TiO ₂ -SiO ₂	Cu	0.5 wt %	CO	60	CH ₄		[156]
glass wool supported sensitized TiO ₂ -SiO ₂ composite	TiO ₂ (2 mol %)-SiO ₂ composite particles	Cu	0.01 mol %	CO	17.5			[157]
optical fiber coated with sensitized TiO ₂ on SiO ₂ support	sensitized TiO ₂ on glass fiber	Cu-Fe	0.5 wt %– 0.5 wt %	CH ₄ ; C ₂ H ₄	1.86; 0.56		CH ₃ OH, C ₂ H ₆	[154]
optical fiber coated with sensitized TiO ₂	sensitized TiO ₂ on glass fiber	Cu-Fe	0.5 wt %– 0.5 wt %	CH ₄ ; C ₂ H ₄	0.91; 0.58		CH ₃ OH, C ₂ H ₆	[85]
optical fiber coated with sensitized TiO ₂	sensitized TiO ₂ on glass fiber	Cu-Fe, N3	0.5 wt %– 0.5 wt %	CH ₄ ; C ₂ H ₄	0.85; 0.56			[155]
sensitized TiO ₂ films	TiO ₂ on glass beads	Pt	0.25 wt %	CH ₄	0.3			[162a]
sensitized anatase-type TiO ₂ nanorods	TiO ₂ /Pt nanorods	Pt	1.0 wt %	CH ₄	6			[160]
titanium oxide species anchored within the Y-zeolite cavities	Pt/zeo-Ti-oxide/Y-zeolite	Pt	1.0 wt %	CH ₄	6.7	CH ₃ OH	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CO, O ₂	[143]
mesoporous titania zeolites (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, TS-1)	Pt/Ti-MCM-48	Pt		CH ₄	12.3	CH ₃ OH	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CO, O ₂	[145]
immobilized TiO ₂ particles	JRC-TiO-4 particles	Rh	4.0 wt %	CO	5.1	CH ₄		[168a]

[a] Maximum formation rate reported for the major product(s), in $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, unless stated otherwise. [b] In $\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$. [c] In μL . [d] In $\text{ppm g}^{-1}\text{h}^{-1}$. [e] $\mu\text{mol h}^{-1}$. [f] In ppm . [g] In $\mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$.

[a] Maximum formation rate reported for the major product(s), in $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, unless stated otherwise. [b] In $\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$. [c] In μL . [d] In $\text{ppm g}^{-1}\text{h}^{-1}$. [e] $\mu\text{mol h}^{-1}$. [f] In ppm . [g] In $\mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Figure 19 : Exemples de systèmes photocatalytiques à base de TiO₂ déjà employés pour la réduction du CO₂⁷⁹

Le meilleur photocatalyseur reste néanmoins difficile à identifier dans ce tableau pour plusieurs raisons. D'une part, les rendements quantiques ne sont pas mentionnés. Les tests ayant été réalisés dans des conditions différentes (irradiation, température, pression), il est difficile de les comparer n'ayant à disposition que la vitesse maximale de production. D'autres part, des produits différents sont obtenus selon les études. La mention de rendement énergétique aurait potentiellement pu permettre leur comparaison.

Le meilleur système à base de TiO_2 en termes de rendement quantique revendiqué à ce jour est un catalyseur préparé par Varghese *et al.* : « Cu-Pt-N- TiO_2 nanotubes »³¹. Ces nanotubes dopés font état d'une production en CH_4 , CO et autres hydrocarbures (paraffines, oléfines, alcanes) avec un rendement quantique de 0,74% sous irradiation solaire naturelle. Néanmoins, d'autres semiconducteurs restent intéressants, en particulier, ceux possédant une bande de conduction de potentiel plus réducteur que celle de TiO_2 et/ ou absorbant directement dans le visible. La suite du document fait un bref état de l'art concernant ce type de matériaux.

IV Les systèmes autres que TiO₂

Comme une alternative aux catalyseurs à base de TiO₂, beaucoup d'autres sortes de semiconducteurs avec des band-gap plus ou moins élevés ont été étudiés pour la réduction photocatalytique du CO₂.

1 Semiconducteurs simples

La réduction photocatalytique du CO₂ en méthanol, acide formique et formaldéhyde en solution aqueuse a déjà été réalisée à l'aide de différents semiconducteurs comme TiO₂, ZnO, CdS, GaP, SiC ou encore WO₃²⁸. La Figure 20 montre la corrélation entre la quantité de méthanol, produit obtenu majoritairement, et le potentiel de la bande de conduction des différents catalyseurs employés. Une grande quantité de méthanol est détectée pour les semiconducteurs ayant un potentiel de BC plus négatif que le potentiel redox CH₃OH/H₂CO₃. La formation du produit n'a pas été observée pour ceux possédant un potentiel de BC plus positif que ce potentiel redox. Il a donc été suggéré que l'eau jouait le rôle de réducteur, en effet aucun autre agent réducteur n'avait été ajouté dans le milieu réactionnel. De plus, l'augmentation de la vitesse de production de CH₃OH en fonction du niveau de bande de conduction suggère une dépendance de la cinétique réactionnelle avec la différence de potentiel de l'électron photogénéré et du couple redox en question.

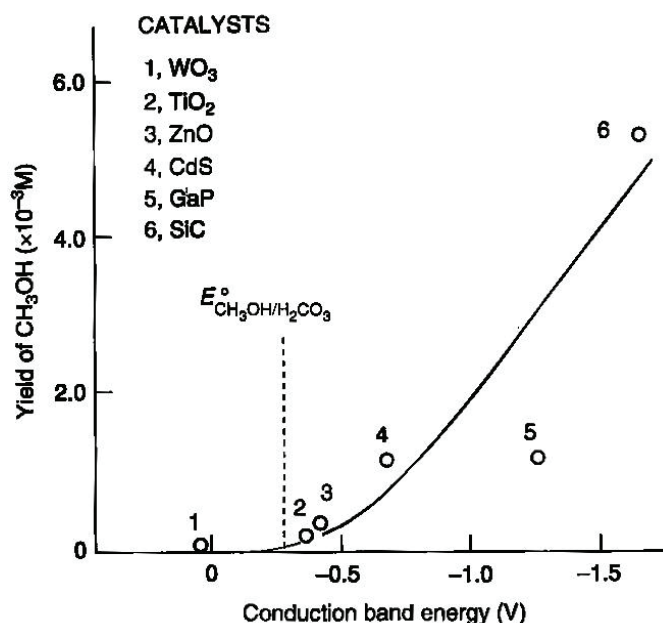
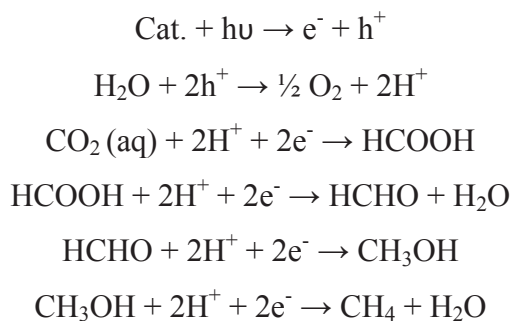


Figure 20 : Corrélation entre la quantité de méthanol détectée en photoréduction du CO₂ et les potentiels de bande de conduction de différents photocatalyseurs testés, la droite en pointillés fait apparaître le potentiel redox du couple CH₃OH/H₂CO₃ (vs ENH))²⁸

Les auteurs proposèrent alors un processus en plusieurs étapes avec des réductions à deux, quatre, six et huit électrons produisant l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol et enfin le méthane. Les rendements quantiques rapportés pour la production de formaldéhyde et méthanol sont de 5.10^{-4} et $1,9.10^{-4}$ respectivement. La suite d'équations suivantes décrit le mécanisme proposé :



2 Photocatalyseurs composites de type oxydes mixtes

Liou *et al.* ont utilisé des photocatalyseurs InTaO_4 dopé NiO pour réduire CO_2 en CH_3OH . Le système, irradié par un faisceau lumineux centré sur 400 nm, donne une vitesse de production de $0,16 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ⁸⁰. Sato *et al.* ont étudié un système hybride alliant le semiconducteur de type p InP et un polymère complexé au Ru afin d'opérer une réduction sélective du CO_2 . L'acide formique fut le produit majoritaire, des traces de CO et d' H_2 furent également détectées⁸¹. Le matériau Bi_2WO_6 a été synthétisé sous forme de nanoplaques ultrafines et uniformes par l'équipe de Zhou *et al.* Ce système se montra actif pour la réduction du CO_2 en CH_4 à hauteur de $1,1 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$. De faibles concentrations en CH_3OH , O_2 , H_2 et CO furent également observées⁸². Tsai *et al.* ont rapporté une production de méthanol de $162 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le système Ni-NiO/ InTaO_4 -N ($127,5 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour InTaO_4 -N et $63,5 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour InTaO_4). Une lampe Xénon associée à des filtres PE300BF permettait d'irradier le système uniquement en lumière visible (390-770 nm)⁸³.

Récemment, Li *et al.* ont utilisé un HNb_3O_8 dopé au Pt et déposé sur silice. La quantité maximale de méthane obtenue fut de $3,75 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le catalyseur chargé avec 0,4 pds% de Pt. Cependant, aucune trace d'oxygène et d'hydrogène moléculaires ne fut détectée⁸⁴. Cheng *et al.* ont eux employé des microsphères creuses de Bi_2WO_6 pour la réduction du CO_2 en CH_3OH sous irradiation visible. La production maximale observée était de $17 \mu\text{mol.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ⁸⁵.

Le semiconducteur Bi_2WO_6 a également été utilisé pour la photoconversion du CO_2 par Li *et al.* en association avec des nitrures de carbone graphitiques⁸⁶. La production de CO en lumière visible se trouve augmentée d'un facteur 6 par rapport à celle observée pour Bi_2WO_6

seul dans les mêmes conditions. Les électrons photogénérés au niveau de la bande de conduction de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ semblent migrer vers la bande de valence de Bi_2WO_6 et se recombiner avec les trous ici présents. Ces recombinaisons conduiraient à une meilleure séparation des charges utiles. En effet, les électrons de Bi_2WO_6 sont disponibles pour réduire CO_2 et les trous de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pour oxyder H_2O . L'association d'oxydes d'étain aux nitrures de carbone graphitiques peut également améliorer leur réponse photocatalytique dans le visible. He *et al.* ont rapporté des rendements de photoconversion du CO_2 en différents hydrocarbures sous lumière solaire simulée 4 fois plus importants pour leur composite composé à 42% de SnO_{2-x} que pour $g\text{-C}_3\text{N}_4$ seul⁸⁷.

3 Photocatalyseurs composites de type SC-M-SC

Concernant les matériaux hybrides SC-M-SC (sans TiO_2) potentiellement inspirés du Z-Scheme de la photosynthèse, une étude relative à la conversion du dioxyde de carbone a été réalisée par He *et al.*⁸⁸. De prime abord, le composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ est présenté comme un système SC1-SC2 sans prise en compte de l'existence de particules d'argent sous forme métallique à l'interface entre les deux semiconducteurs. Ce composite permet de convertir le CO_2 sous irradiation solaire simulée à raison de $57,5 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, soit 6 fois plus que $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et 10 fois plus que TiO_2 P25. L'élargissement du spectre d'absorption dans le visible est en partie responsable de ce gain d'activité. Mais, l'existence d'hétérojonctions SC-M-SC, permettant de limiter les processus de recombinaison, semble avoir un rôle majeur. Une représentation schématique du système en fonctionnement est donnée sur la Figure 21.

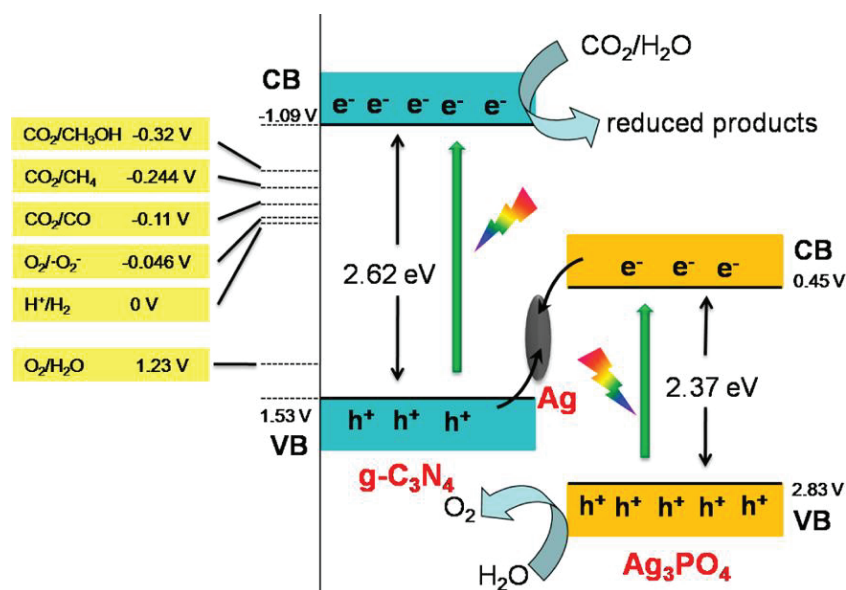


Figure 21 : Représentation schématique du composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ en fonctionnement⁸⁸

Quelques rares études existent néanmoins concernant le water splitting avec des solides tels que $\text{SrTiO}_3\text{-Rh-BiVO}_4$ ⁸⁹ ou $\text{SrTiO}_3\text{-Rh/Graphene-BiVO}_4$ ⁹⁰ avec à chaque fois des améliorations probantes en termes de vitesse de réaction.

La Figure 22 répertorie différents systèmes, autres que TiO_2 , utilisés pour la réduction photocatalytique du CO_2 .

Semiconductor	Structure	$E_g^{[a]}$	Co-catalyst	Major product	$R_{\text{max}}^{[b]}$	PE ^[c]	Other products	Ref.
ZnS	nanoparticles	3.66	Cd^{2+}	HCOOH	10.5 ^[d]	32.5 % (280 nm)	H ₂	[177c]
ZnS	nanoparticles	3.66	—	HCOOH	75.1 ^[d]	72 % (313 nm)	H ₂ , CO	[177b]
ZnS	nanoparticles	3.66	Zn^{2+}	HCOOH	15.4 ^[d]	—	—	[59]
ZnS	nanoparticles in silica	3.66	—	HCOOH	7000	—	—	[180]
CdS	nanoparticles	2.4	—	CO	8.37 ^[d]	9.8 % (400 nm)	H ₂	[181a]
CdS	nanoparticles	2.4	Cd^{2+}	CO	3.0 ^[d]	—	—	[59]
CdS	nanoparticles	2.4	—	CO	0.13 ^[d]	—	H ₂ , HCOOH	[62b]
CdS	nanoparticles	2.4	TMA ⁺ ^[k]	oxalate	58.3 ^[d]	—	glyoxylate	[182b]
CdS	nanoparticles in silica	2.4	—	HCOOH	81.5	—	HCHO, oxalic acid	[183]
CdS	nanoparticles in MMT ^[l]	2.63	—	CH ₄	1.0	—	H ₂ , CO	[184]
MnS	particles	3.0	—*	HCOOH	—	4.5 % (UV)	CO	[185]
Bi ₂ S ₃ /CdS	particles	1.28	—	CH ₃ OH	88	—	—	[186]
Cu ₂ Ag ₂ In ₂ Zn ₄ S ₁₆	nanoparticles	1.4	RuO ₂	CH ₃ OH	34.3	—	—	[187]
Cu ₂ ZnSnS ₄	photocathode	1.5	Ru complex	HCOOH	> 5 ^[d]	—	—	[188]
WO ₃	monoclinic crystals	2.79	—	CH ₄	0.34	—	—	[194]
W ₁₈ O ₄₆	nanowires	2.7	—	CH ₄	666 ^[f]	—	—	[195]
ZrO ₂	particles	5.0	1 wt % Cu	CO	2.5 ^[d]	—	H ₂	[196]
SrTiO ₃	particles	3.2	Pt	CH ₄	—	0.01 %	—	[197]
BaTiO ₃	particles	3.2	—	HCOOH, HCHO	—	0.0021 %	—	[182b, 198]
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	particles	> 3.0	0.3 wt % Pt	CH ₄	0.2	—*	H ₂ , HCOOH, HCHO	[199]
BaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅	plate-shaped particles	3.8	Ag	CO	22 ^[d]	—	H ₂ , HCOOH	[200]
KNbO ₃	SSR particles ^[d]	3.1	Pt	CH ₄	70 ^[f]	—	—	[202]
NaNbO ₃	cubic crystal nanoparticles	3.29	0.5 wt % Pt	CH ₄	4.86	—	—	[203]
NaNbO ₃	nanowires	3.4	Pt	CH ₄	653 ^[f]	—	—	[204]
HNb ₂ O ₆	nanobelts	3.66	—	CH ₄	3.58	—	—	[211]
LiNbO ₃	particles	3.6	—	HCOOH	7700 ^[d]	2.0 % ^[g]	HCHO	[213]
N-Ta ₂ O ₅	nanoparticles	2.4	Ru-dcbpy ^[h]	HCOOH	70	1.9 % (405 nm)	H ₂ , CO	[58b]
N-Ta ₂ O ₅	nanoparticles	2.4	Ru-dpbpy ^[h]	HCOOH	60 ^[d]	—	CO	[215]
BiVO ₄	monoclinic crystals	2.24	—	C ₂ H ₅ OH	406.6 ^[d]	—	CH ₃ OH	[221]
Bi ₂ WO ₆	nanoplates	2.75	—	CH ₄	1.1	—	—	[222]
InTaO ₄	SSR particles ^[d]	2.6	1 wt % NiO	CH ₃ OH	1.39	2.45 % ^[i]	—	[230]
InTaO ₄	particles	2.6	1 wt % NiO	CH ₃ OH	11.1	0.063 %	—	[231]
N-InTaO ₄	SSR particles ^[d]	2.28	3.2 wt % Ni@NiO	CH ₃ OH	165	—	—	[232]
InNbO ₄	SSR particles ^[d]	2.5	1 wt % NiO	CH ₃ OH	1.58	—	—	[233]
Zn ₂ GeO ₄	mesoporous	4.5	1 wt % Pt	CH ₄	28.9 ^[f]	0.2 % (251 nm)	—	[237]
Zn ₂ GeO ₄	nanobelts	4.5	Pt, RuO ₂	CH ₄	25	—	—	[239]
Zn ₂ GeO ₄	nanorods	4.65	3 wt % RuO ₂	CO	17.9 ^[d]	—	CH ₄	[240]
Zn ₂ Ge ₂ O ₇ N ₄	mesoporous	2.70	Pt	CH ₄	2.7 ^[f]	—	CO	[243]
Zn _{1-x} GeN _{1+x} O	sheaflike	2.6	Pt, RuO ₂	CH ₄	11.5	0.024 % (420 nm)	—	[241]
In ₂ Ge ₂ O ₇ (En)	nanowires	3.98	Pt	CO	0.9	—	—	[244]
Zn ₂ SnO ₄	nanoplates	3.87	Pt, RuO ₂	CH ₄	86.7 ^[f]	—	—	[245]
β-Ga ₂ O ₃	mesoporous	4.9	—	CO	1.46	3.9 %	CH ₄	[249]
ZnGa ₂ O ₄	mesoporous	4.4	1 wt % RuO ₂	CH ₄	50.4 ^[d]	—	—	[250]
CuGaO ₂	SSR particles ^[d]	2.6	—	CO	9 ^[f]	—	—	[254]
p-GaP	photocathode	2.3	pyridine	CH ₃ OH	—	2.6 % (465 nm)	—	[17b]
p-InP	photocathode	1.35	Ru complex	HCOOH	140 ^[d]	—	—	[17c]
p-InP	photocathode	1.35	Ru complex	HCOOH	—	0.04 % ^[i]	—	[255]

[a] Where available, the band gap width refers to specific structure instead of bulk, expressed in eV. [b] Maximum formation rate reported for the major product(s), in $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, unless stated otherwise. [c] Photonic efficiency, unless stated otherwise. [d] In $\mu\text{mol h}^{-1}$. [e] Turnover number. [f] In $\text{ppm g}^{-1} \text{h}^{-1}$. [g] Sintered particles prepared by solid-state reaction. [h] Power conversion efficiency. [i] (Internal) Quantum efficiency. [j] In ppm h^{-1} . [k] dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, dpbpy = 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine, MMT = montmorillonite, TMA⁺ = tetramethylammonium cation.

Figure 22 : Exemples de systèmes photocatalytiques à base d'autres semiconducteurs (autres que TiO_2) déjà employés pour la réduction du CO_2 ⁷⁹

V Adsorption et activation du CO₂

L'adsorption et l'activation de la molécule de CO₂ sont des processus initiatiques pour la réaction multi-étapes qu'est la réduction photocatalytique du CO₂. Les interactions créées entre la molécule de CO₂ et les atomes de surface du semiconducteur lors de la phase d'adsorption peuvent favoriser la formation de l'espèce radicalaire CO₂^{•-}. Le transfert d'un électron du semiconducteur vers l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO) de la molécule de CO₂ permet le passage de la configuration linéaire à la configuration courbée plus réactive⁹¹.

Cependant, les interactions entre le CO₂ et les semiconducteurs sont parfois trop faibles pour abaisser suffisamment la barrière énergétique de transfert des électrons issus de la bande de conduction. Par conséquent, des efforts relatifs à l'élaboration de semiconducteurs contenant des lacunes d'oxygène, des structures mésoporeuses ou des co-catalyseurs sont fournis afin d'améliorer l'adsorption physico-chimique de CO₂. Quant au processus d'activation, le transfert d'un électron à la molécule de CO₂ libre n'est pas favorable du point de vue thermodynamique avec un potentiel redox de -1,9V. Plus le nombre d'électrons et de protons impliqués dans les réactions chimiques est important plus le processus d'activation est facilité. Il est donc important de contrôler le transfert de ces espèces chargées notamment grâce à l'ajout de co-catalyseurs en surface des semiconducteurs.

La présence de lacunes d'oxygène en surface des semiconducteurs peut avoir un effet bénéfique sur l'activation du CO₂ car elles vont jouer le rôle de sites d'adsorption. L'équipe de Indrakanti *et al.* a modélisé l'influence de ces lacunes dans le processus d'activation du CO₂ sur TiO₂ en fonctionnement photocatalytique. Les différentes méthodes de calcul convergent toutes vers la constatation suivante : un TiO₂ déficient en oxygène est plus actif qu'un TiO₂ stœchiométrique. Le CO₂ peut alors s'adsorber au niveau de ces défauts d'oxygène ou sur les centres électroniques Ti³⁺ pour former CO₂^{•-}⁹².

La présence de structures mésoporeuses au sein du photocatalyseur peut également avoir un effet bénéfique sur l'adsorption du CO₂ et donc son activation. Le semiconducteur In(OH)₃ sous forme mésoporeux a été synthétisé et employé pour la photoconversion du CO₂ en CH₄ par Guo *et al.*⁹³. Le matériau mésoporeux, avec une quantité de CO₂ adsorbé de 0.479 cm³.g⁻¹, se trouve être 20 fois plus actif que son homologue compact (0.113 cm³.g⁻¹). Par ailleurs, l'association de semiconducteurs avec d'autres matériaux inorganiques mésoporeux est aussi une technique visant à favoriser les phénomènes d'adsorption. En 1997, Anpo *et al.*⁵² avait

étudié l'effet de l'association de TiO_2 avec des zéolithes sur la sélectivité de la réduction photocatalytique du CO_2 en méthanol. Des silices mésoporeuses peuvent également être employées comme support de photocatalyseurs^{94,95}.

Enfin, la création de sites basiques en surface des photocatalyseurs améliore de façon considérable l'adsorption du CO_2 . Comme le montre la Figure 23, le co-catalyseur MgO peut être employé pour initier la photoconversion du CO_2 en CH_4 sur TiO_2 ^{96,97}.

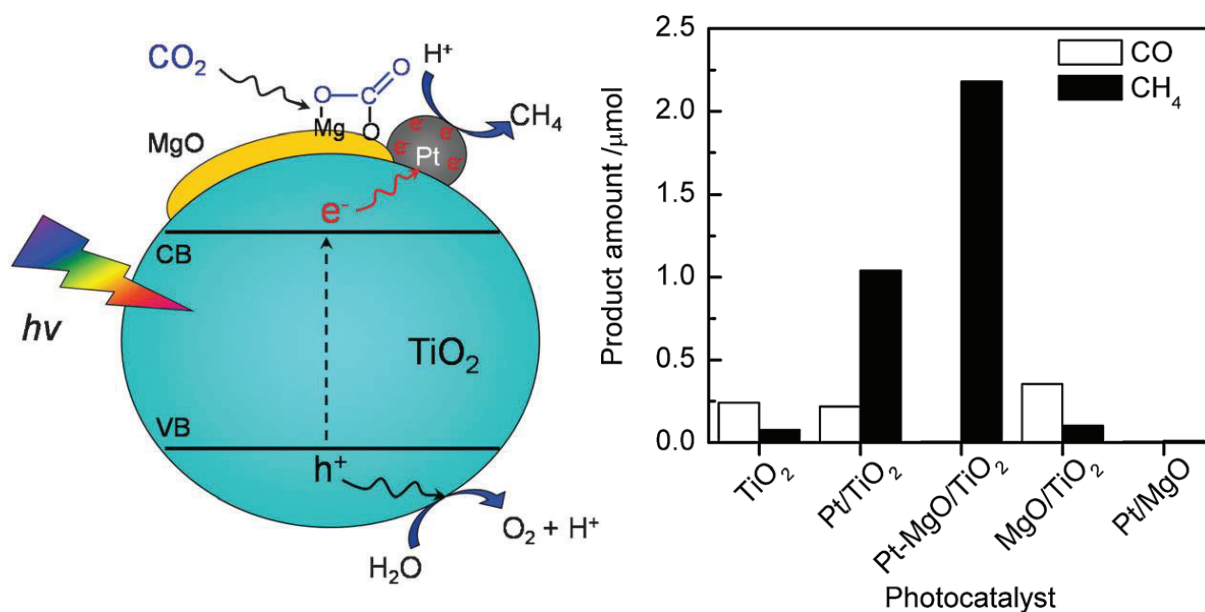


Figure 23 : Mécanisme proposé par Xie et al.⁹⁶ pour la réduction photocatalytique de CO_2 en présence d'eau sur Pt-MgO/TiO_2 (à gauche) et performances photocatalytiques enregistrées pour ce matériau et les références correspondantes (à droite)

La basicité de surface nécessaire à l'adsorption du CO_2 peut également résulter de l'utilisation de NaOH en association à TiO_2 par exemple⁹⁸.

Dans les structures composites de type SC-TiO_2 et SC-M-TiO_2 , le deuxième semiconducteur peut être choisi en raison de ses propriétés optiques mais également en fonction de sa capacité d'adsorption et son affinité avec la molécule de CO_2 .

VI Bilan concernant la photoréduction du CO₂

Un nombre important de systèmes photocatalytiques ont été étudiés pour la photoréduction du CO₂. Pour la plupart, ces systèmes sont basés sur TiO₂, mais certains photocatalyseurs ne contenant pas de TiO₂ peuvent également présenter une activité concernant la réduction photocatalytique du CO₂ (parfois supérieur au TiO₂, plus particulièrement en lumière visible). La Figure 24 donne une représentation schématique de la plupart des photocatalyseurs utilisés en photoréduction du CO₂ et absorbant le rayonnement visible.

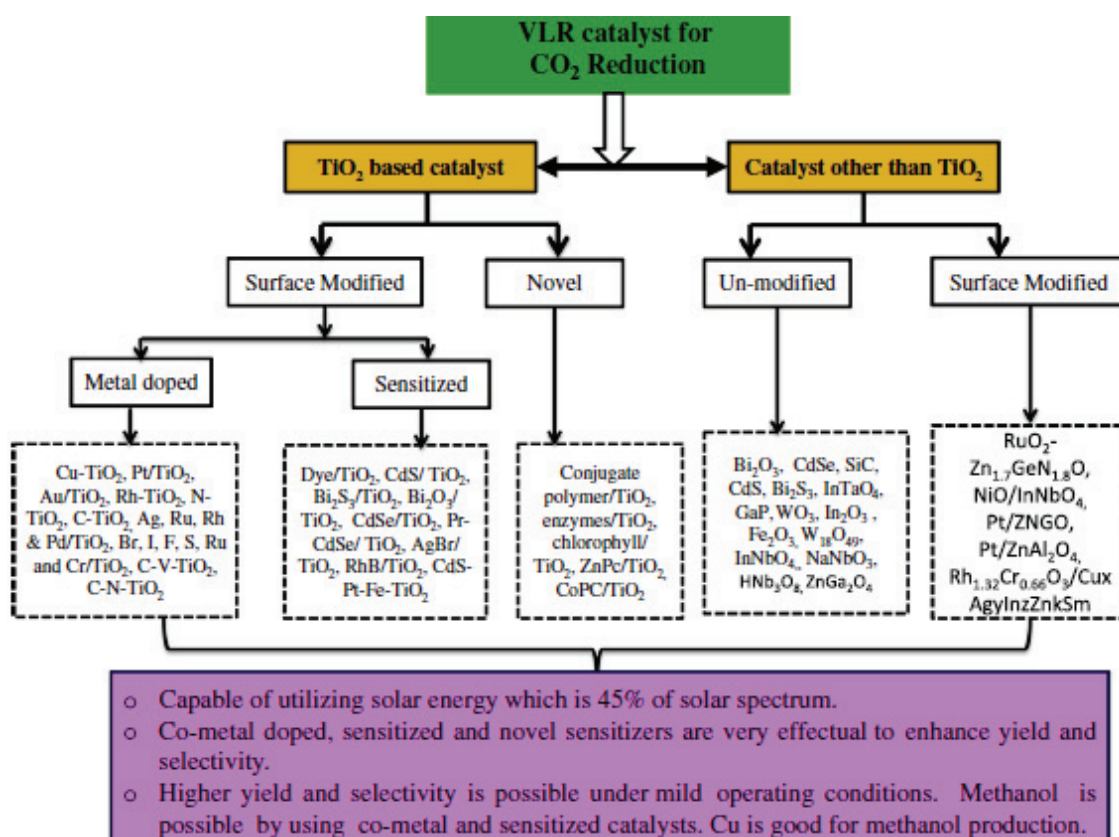


Figure 24 : Représentation schématique des différents photocatalyseurs répondant en lumière visible (VLR : visible light responsive) et utilisés pour la réduction photocatalytique du CO₂²³

Cependant, il reste très difficile d'identifier le meilleur photocatalyseur pour cette réaction à cause de la multitude de conditions expérimentales employées par les différentes équipes de recherche comme on peut le voir sur les tableaux récapitulatifs présentés sur la Figure 19 et la Figure 22. En considérant les productivités et les faibles sélectivités, il est évident que beaucoup d'améliorations restent à apporter à ces systèmes. De nombreux efforts restent à faire afin d'atteindre de plus importants rendements afin d'espérer le développement de solutions industrialisables¹². En outre, le développement de photoréacteurs⁹⁹ adaptés est sans doute aussi important que la recherche de nouveaux matériaux photocatalytiques.

Conclusions de l'étude bibliographique

De grandes quantités de CO₂ pourraient potentiellement être disponibles en raison de la mise en place de systèmes de capture et de stockage du CO₂ qui deviendra alors une matière première bon marché pour des procédés de conversion innovants. Il existe d'ailleurs de nombreux débouchés pour la conversion du CO₂ en produits chimiques ou en carburants. Les conditions requises pour atteindre cet objectif sont les suivantes : 1) minimiser au maximum la consommation énergétique associée à la transformation, 2) produire des carburants pouvant être facilement stockés et transportés et 3) utiliser des sources d'énergie renouvelable. Dans cette perspective, il serait intéressant de produire des carburants (de préférence $\geq C_2$) en utilisant l'énergie solaire nécessaire pour générer les protons et les électrons intervenant dans la réaction de réduction du CO₂. Ceci reste un objectif à long-terme compte tenu du développement récent d'une stratégie photocatalytique dans ce domaine.

Les énergies renouvelables offrent de nombreux avantages : elles sont une base pour une société durable et un environnement plus sain et sont peu coûteuses. Un des inconvénients majeurs de l'énergie solaire réside dans son caractère intermittent ce qui amène à envisager son stockage pour une valorisation à grande échelle. Une solution serait le stockage de cette énergie sous forme de carburant idéalement à fort potentiel énergétique, facilement transportable et relativement sûr à utiliser. A cette fin, l'intérêt d'employer la lumière du soleil pour transformer le CO₂ en présence d'H₂O en hydrocarbures compatibles avec les infrastructures énergétiques actuelles est mis en évidence. Bien qu'un progrès encourageant ait été réalisé en conversion photocatalytique du CO₂, il reste encore de nombreux efforts à fournir pour améliorer les efficacités de photoconversion.

Au cours de ces dernières années, le CO₂ a pu être converti avec succès en utilisant des photocatalyseurs absorbant la lumière visible à base de TiO₂ ou d'autres semiconducteurs. Cependant, les vitesses de réaction et les sélectivités en produits désirés comme le méthane, le monoxyde de carbone ou le méthanol restent encore trop faibles pour envisager des applications industrielles. Un point fort également est que la littérature révèle un manque de données complètes concernant l'évaluation de l'efficacité des systèmes photocatalytiques existants, rendant difficile toute comparaison.

Pour développer une technologie photocatalytique efficace en réduction du CO₂, une même importance doit être donnée aux processus fondamentaux de la photocatalyse, au design du photoréacteur et à la synthèse du catalyseur.

Beaucoup de publications associent le terme de photosynthèse artificielle à la dissociation de l'eau. Cette vision semble quelque peu éloignée du principe même de la photosynthèse oxygénée réalisée par les plantes, qui, elles, ont pour objectif de transformer le CO_2 en sucres, carburants permettant leur croissance. La dissociation de l'eau et donc la génération d'oxygène ne sont que des processus secondaires mais néanmoins nécessaires permettant au système de fonctionner en continu. C'est tout d'abord en ce sens que notre sujet de recherche semble s'approcher de la photosynthèse artificielle (conversion photoassistée du CO_2). De plus, la volonté de reproduire, grâce à la photocatalyse, le schéma en Z de captage et de transformation de l'énergie lumineuse de la photosynthèse naturelle présenté précédemment sur la Figure 7, justifie notre approche « photosynthèse artificielle ». Ce principe a pour but de limiter les processus de recombinaison de charges tout en accédant à des potentiels pour la réduction de CO_2 avec H_2O . Pour ce faire, des matériaux comportant des hétérojonctions SC-M-SC semblent être des candidats appropriés. Dans la partie suivante, la stratégie de ces travaux de thèse, notamment élaborée à l'aide de la revue bibliographique, est présentée.

Références bibliographiques

- ¹ Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, mémento sur l'énergie, Energy Handbook, 2012
- ² <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/weekly.html>
- ³ <http://www.planetoscope.com/co2/821-emissions-de-co2-en-france.html>
- ⁴ Repères-Chiffres clés du climat-France et Monde, Edition 2013, Service de l'observation et des statistiques, page 22, www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr
- ⁵ Chiffres clés du climat, France et monde, Repères, Edition 2012, Ministère de l'écologie, de développement durable, des transports et du logement, cdc climat recherche, Service de l'observation et des statistiques, www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr, www.cdcclimat.com/recherche
- ⁶ Catalysis for renewable : from feedstock to energy production, G. Centi, R.A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 387-413, 2007
- ⁷ Panorama des voies de valorisation de CO₂, étude de réalisée pour le compte de l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (N. Thybaud) conjointement avec le ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer (D. Lebain) par ALCIMED,29, 2010
- ⁸ Turning carbon dioxide into fuel, Z. Jiang, T. Xiao, V.L Kuznetsov, P.P. Edwards, Phil. Trans. Roy. Soc. A : mathematical, physical and engineering sciences, 368,3343-3364, 2010
- ⁹ Electrocatalytic reduction of CO₂ to small organic molecule fuels on metal catalysts, W. Li, Advances in CO₂ conversion and utilization, Y. H. Hu, ACS symposium series, 1056, 5, 55-76-, 2010
- ¹⁰ A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, M. Grattrell, N. Gupta, A. Co, J. Electroanal. Chem., 594, 1, 1-19, 2006
- ¹¹ Valorisation chimique du CO₂, Etats des lieux, Quantification des bénéfices énergétiques et environnementaux et évaluation économique de trois voies chimiques, ADEME, ENEA Consurlting, EReIE, ICPEES (Université de Strasbourg), 2014
- ¹² Re-energizing CO₂ to fuels with the sun : issues of efficiency, scale and economics, E. B. Stechel, J. E. Miller, Journal of CO₂ utilization, 1, 28-36, 2013
- ¹³ La photosynthèse, processus physiques, moléculaire et physiologiques, J. Farineau et J.-F. Morot-Gaudry, Synthèses, INRA ,1-403, 2006
- ¹⁴ La photosynthèse, 2^e cycle, CAPES, Agrégation, H. Jupin, A. Lamant, Dunod,1999
- ¹⁵ http://bioweb.uwlax.edu/bio203/s2009/yessa_cayl/Nutrition.htm
- ¹⁶ http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thylakoid_membrane.svg
- ¹⁷ Teaching the Z-Scheme of electron transport in photosynthesis: a perspective, P.K. Mohapatra, N.R. Singh, Photosyn. Res., 2014 (http://www.life.illinois.edu/govindjee/2010_z-scheme.pdf)

-
- ¹⁸ Preventing UV-light damage of the light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating, M. Zayat, P. Garcia-Parejo, D. Levy, Chem. Soc. Rev., 36, 1270-1281, 2007
- ¹⁹ Panorama des voies de valorisation de CO₂, étude de réalisée pour le compte de l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (N. Thybaud) conjointement avec le ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer (D. Lebain) par ALCIMED, 125, 2010
- ²⁰ Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis, V. Parmon, A.V. Emeline, N. Serpone, International journal of photoenergy, vol.4, 91-131, 2002
- ²¹ Time-resolved microwave conductivity (TRMC) a useful characterization tool for charge carrier transfer in photocatalysis: a short review, C. Colbeau-Justin, M-A. Valenzuela, Revista Mexicana de Física, 56, 191-200, 2013
- ²² Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, J.-M. Herrmann, Catal Today, 53, 115-129, 1999
- ²³ Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels, M. Tahir, N. S. Amin, Energy Conv. Manag., 76, 194-214, 2013
- ²⁴ Structure metal-semiconducteur, B. Boittiaux, Polytech-Lille, <http://www.polytech-lille.fr/cours-atome-circuit-integre/unip/unip500.htm>
- ²⁵ Band bending in semiconductors : Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces, Z. Zhang, J. T. Yates, Chem. Rev., 112, 5520-5551, 2012
- ²⁶ Heterojunction semiconductors : a strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting, J. S. Jang, H. G. Kim, J. S. Lee, Catal. Today, 185, 270-277, 2012
- ²⁷ Z-Scheme overall water splitting on modified-TaON photocatalysts under visible light ($\lambda > 500$ nm), M. Higashi, R. Abe, A. Ishikawa, T. Tanaka, B. Ohtani, K. Domen, Chem. Lett., 37, 138-139, 2008
- ²⁸ Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Nature, 277, 637-638, 1979
- ²⁹ Toward solar fuels : Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons, S.C. Roy, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, ACS Nano, 4, 3, 1259-1278, 2010
- ³⁰ The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide, M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, Energy, Environ. Sci., 3, 1, 43-81, 2010
- ³¹ High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels, O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C.A. Grimes, Nano Lett., 9, 2, 731-737, 2009
- ³² Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts : current state, chemical physics-based insights and outlook, V. P. Indrakanti, J.D. Kubicki, H. H. Schobert, Energy Environ. Sci., 2, 7, 745-758, 2009
- ³³ Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts, Y. Shirashi, T. Hirai, J. Photochem. Photobiol. C, 9, 4, 157-170, 2008

-
- ³⁴ Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts, K. Koci, L. Obalova, Z. Lacny, Chem. Pap., 62, 1,1-9,2008
- ³⁵ Chemical reduction of CO₂ to different products during photocatalytic reaction on TiO₂ under diverse conditions: an overview, G. R. Dey, J. Nat. Gas. Chemistry, 16, 3, 217-226, 2007
- ³⁶ Photocatalytic process for CO₂ emission reduction, from industrial flue gas streams, P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tantiwachwuthikul, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 8, 2558-2568, 2006
- ³⁷ Photoreduction of carbon dioxide on quantized semiconductor nanoparticles in solution, H. Yoneyama, Catl. Today, 39,3, 169-175, 1997
- ³⁸ Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, A. Fujishima, K. Honda, Nature, 298, 37-38, 1972
- ³⁹ Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts : current state, chemical physics-based insights and outlook, V. P. Indrakanti, J. D. Kubickib, H. H. Schobert, Energy Environ. Sci., 2, 745-758, 2009
- ⁴⁰ Recent developments in titanium oxide-base photocatalysts, M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Appl. Catal. A: Gen., 325, 1-14, 2007
- ⁴¹ Photocatalytic H₂ evolution over TiO₂ nanoparticles. The synergetic effect of anatase and rutile, Y. K. Kho, A. Iwase, W. Y. Teoh, L. Malder, A. Kudo, R. Amal, J. Phys. Chem., 114, 2821-2829, 2010
- ⁴² Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy, L. Yang, Z. Liu, Energy Convers. Manage., 48, 882-889, 2007
- ⁴³ Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe-based catalyst, G. Q. Guan, T. Kida, A. Yoshida, Appl. Catal. B: Environ., 41, 387-396, 2003
- ⁴⁴ Tailored visible-light driven anatase TiO₂ photocatalysts based on controllable metal ion doping and ordered mesoporous structure, S. Liu, E. Guo, L. Yin, J. Mater. Chem., 22, 5031-5041, 2012
- ⁴⁵ Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O, X. H. Xia, Z. H. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L. L. Ma, Carbon., 45, 717-721, 2007
- ⁴⁶ Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites, Z. H. Ai, W. K. Ho, S. Lee, J. Phys. Chem. C, 115, 25330-25337, 2011
- ⁴⁷ CO₂ photoreduction at enzyme-modified metal oxide nanoparticles, T. W Woolerton, S. Sheard, E. Pierce, S. W. Rasdale, F. A. Armstrong, Energy Environ. Sci. 4, 2393-2399, 2011
- ⁴⁸ Photoreduction of carbon dioxide to carbon monoxide with hydrogen catalysed by a ruthenium(I) phenanthroline-polyoxometalate hybrid complex, J. Etteguí, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, JACS, 133, 188-190, 2010

-
- ⁴⁹ Photocatalysis A to Z – what we know and what we do not know in scientific sense, B. Ohtani, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 11, 157-178, 2010
- ⁵⁰ Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels , L. Yuan, Y.-J. Xu, App. Surf. Sci, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.050>
- ⁵¹ Photocatalytic solar collector for the photoassisted reduction of aqueous carbon dioxide, M. Halmann, M. Ulman, B. Aurian-Blajeni, Solar Energy, 31, 4, 429-431, 1983
- ⁵² Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effects of the structure of the active sites and the addition of Pt, M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, J. Phys. Chem. B, 101, 2632-2636, 1997
- ⁵³ Formation of different products during photo-catalytic reaction on TiO₂ suspension in water with and without 2-propanol under diverse ambient conditions, G. R. Dey, K. K. Pushpa, Res. Chem. Intermed., 33, 7, 631-644, 2007
- ⁵⁴ Photocatalytic reduction of carbon dioxide in the presence of nitrate using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices, B.-J. Liu, T. Torimoto, H. Yoneyama, J. Photochem. Photobiol. A, 115, 3, 227-230, 1998
- ⁵⁵ Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger, S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno, J. Photochem. Photobiol. A, 115, 3, 223-226, 1998
- ⁵⁶ Photoreduction of CO₂ to CH₄ in water using dititanodecatungstophosphate as multielectrode transfer catalyst, T. Yamase, M. Sugeta, Inorg. Chem. Acta., 172, 2, 131-134, 1990
- ⁵⁷ Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water, G.R Dey, A. D. Belapurkar, K. Kishore, J. Photochem. Photobiol. A, 163, 3, 503-508, 2004
- ⁵⁸ Effect of heating temperature on photocatalytic reduction of CO₂ by N-TiO₂ nanotube catalyst, Z. Zhao, J. Fan, J. Wang, R. Li, Catal. Commun., 21, 32-37, 2012
- ⁵⁹ Size-dependent photocatalytic reduction CO₂ with PbS quantum dot sensitized TiO₂ heterostructured photocatalysts, C. Wang, R.L. Thompson, P. Ohodnicki, J. Baltrus, C. Matranga, J. Mater. Chem., 21, 13452-13547, 2011
- ⁶⁰ A copper (i)-dye-sensitized TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel, Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, J.-Y. Zhang, Z.-G. Zou, Dalton Trans., 41, 9594-9597, 2012
- ⁶¹ Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst, Q.-H. Zhang, W.-D. Han, Y.-J. Hong, J.-G. Yu, Catal. Today, 148, 335-340, 2009
- ⁶² Visible light photoreduction of CO₂ using CdSe/Pt/TiO₂ heterostructured catalysts, C. Wang, R.L. Thompson, J. Baltrus, C. Matranga, J. Phys. Chem. Lett., 1, 48-53, 2009
- ⁶³ Dye sensitized CO₂ reduction over pure and platinized TiO₂, O. Ozcan, F. Yukruk, E. Akkaya, D. Uner, Top. Catal., 44, 523-528, 2007
- ⁶⁴ Dye sensitized artificial photosynthesis in the gas phase over thin and thick TiO₂ films under UV and visible light irradiation, O. Ozcan, F. Yukruk, E. Akkaya, D. Uner, Appl. Catal. B: Env., 71, 291-297, 2007

-
- ⁶⁵ A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sustain Energy Rev.*, 11, 401-425, 2007
- ⁶⁶ Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst, Q.-H. Zhang, W.-D. Han, Y.-J. Hong, J.-G. Yu, *Catal. Today*, 148, 335-340, 2009
- ⁶⁷ Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts, H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 8, 815-823, 1994
- ⁶⁸ Photocatalysed reduction of CO₂ in aqueous TiO₂ suspensions mixed with copper powder, K. Hirano, K. Inoue, T. Yatsu, *J. Photochem. Photobiol. A*, 64, 2, 255-258, 1992
- ⁶⁹ Effect of copper-powder addition on the photo-kolbe reaction, K. Hirano, T. Nagashima, S. Inoue, U. Asami, R. Takagi, *Denki Kagaku*, 56, 5, 372-373, 1988
- ⁷⁰ Photocurrent enhanced via trapping of photogenerated electrons of TiO₂ particles, M. D. Ward, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 86, 18, 3599-3605, 1982
- ⁷¹ Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method, Slamet, H. W. Nasution, E. Purnama, S. Kosela, J. Gunlazuardi, *Catal. Commun.*, 6, 5, 313-319, 2005
- ⁷² Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts, S. Qin, Y. Liu, X. Yin, W. Ma, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 356, 257-261, 2011
- ⁷³ Ordered mesoporous CeO₂-TiO₂ composites: highly efficient photocatalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation, Y. Wang, B. Li, C. Zhang, L. Cui, S. Kang, X. Li, L. Zhou, *App. Catal. B: Env.*, 130-131, 277-284, 2013
- ⁷⁴ One-pot synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles modified anatase TiO₂ nanorods towards enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels, P.-Q. Wang, Y. Bai, J.-Y. Liu, Z. Fan, Y.-Q. Hu, *Catal. Comm.* 29, 185-188, 2012
- ⁷⁵ Synthesis of TiO₂ nanoparticles using novel titanium oxalate complex towards visible light-driven photocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH, Q.D. Truong, T.H. Le, J.-Y. Liu, C.-C. Ling, *Appl. Catal. A: Gen*, 437, 28-35, 2012
- ⁷⁶ Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane: platinum and copper(I) oxide co-catalysts with a core-shell structure, Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 5776-5779, 2013
- ⁷⁷ Construction of Z-scheme type CdS-Au-TiO₂ hollow nanorod array with enhanced photocatalytic activity, H. Zhu, B. Yang, J. Xu, Z. Fu, M. Wen, T. Guo, S. Fu, J. Zuo, S. Zhang, *App. Catal. B: Env.*, 90, 463-469, 2009
- ⁷⁸ Butterfly wing architecture assisted CdS/Au/TiO₂ Z-scheme type photocatalytic water splitting, L. Ding, H. Zhou, S. Lou, J. Ding, D. Zhang, H. Zhu, T. Fan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 8244-8253, 2013
- ⁷⁹ Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and others semiconductors, S.N. habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 7372-7408, 2013

-
- ⁸⁰ Photocatalytic CO₂ reduction using an internally illuminated monolith photoreactor, P.Y. Liou, S.C. Chen, J.C.S. Wu, D. Liu, S. Marckintosh, M. Maroto-Valer, R. Linforth, *Energy Environ. Sci.*, 4, 1487-1494, 2011
- ⁸¹ Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts, S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 15240-15243, 2011
- ⁸² High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi₂WO₆ square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel under visible light, Y. Zhou, Z. Tian, Z. Zhao, Q. Liu, J. Kou, X. Chen, J. Gao, S. Yan, Z. Zou, *ACS Appl. Mater. Interface*, 3, 3594-3601, 2011
- ⁸³ Ni@NiO core-shell structure modified nitrogen-doped InTaO₄ for solar-driven highly efficient CO₂ reduction to methanol, C.W. Tsai, H.M. Chen, R.S. Liu, K. Asakura, T.S. Chan, *J. Phys. Chem. C*, 115, 10180-10186, 2011
- ⁸⁴ Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane over SiO₂-pillared HNb₃O₈, X. Li, W. Li, Z. Zhuang, Y. Zhong, Q. Li, L. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 116, 16047-16053, 2012
- ⁸⁵ An Anion exchange approach to Bi₂WO₆ hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO₂ to methanol, H. Cheng, B. Huang, Y. Liu, Z. Wang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, *Chem. Commun.*, 48, 9729-9731, 2012
- ⁸⁶ Highly selective CO₂ photoreduction to CO over g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composites under visible light, M. Li, L. Zhang, X. Fan, Y. Zhou, M. Wu, J. Shi, *J. Mater. Chem. A*, 3, 5189-5196, 2015
- ⁸⁷ Z-scheme SnO_{2-x}/g-C₃N₄ composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic CO₂ conversion, Y. He, L. Zhang, M. Fan, X. Wang, M. L. Walbridge, Q. Nong, Y. Wu, L. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 137, 175-184, 2015
- ⁸⁸ New Application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel, Y. He, L. Zhang, B. Teng, M. Fan, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 649-656, 2015
- ⁸⁹ Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticles electron transfer without an electron mediator, Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 113, 17563-17542, 2009
- ⁹⁰ Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light, A. Iwase, Y. Hau Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11054-11057, 2011
- ⁹¹ Infrared spectroscopic study of photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts, J. Rasko, F. Solynosi, *J. Phys. Chem.*, 98, 7147-7152, 1994
- ⁹² Quantum mechanical modelling of CO₂ interactions with irradiated stoichiometric and oxygen-deficient anatase TiO₂ surfaces: implications for the photocatalytic reduction of CO₂, V. P. Indrakanti, H.H. Schobert, J.D., Kubicki, *Energy. Fuel.*, 23, 5247-5256, 2009
- ⁹³ Mesoporous In(OH)₃ for photoreduction of CO₂ into renewable hydrocarbons fuels, J. Guo, S. Ouyang, T. Kako, J. Ye, *App. Surf. Sci.*, 280, 418-423, 2013

-
- ⁹⁴ Photocatalytic conversion of CO₂ and H₂O to fuels by nanostructured Ce-TiO₂/SBA-15 composites, C. Zhao, L. Liu, Q. Zhang, J. Wang, Y. Li, Catal. Sci. Technol., 2, 2558-2568, 2012
- ⁹⁵ Mechanistic study of hydrocarbons formation in photocatalytic CO₂ reduction over Ti-SBA-15, C-C. Yang, J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, G. Mul, J. Catal., 284, 1-8, 2011
- ⁹⁶ Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt/TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO, S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Fan, W. Deng, Y. Wang, Chem. Commun. 49, 2451-2453, 2013
- ⁹⁷ Photocatalytic reduction of CO₂ on MgO/TiO₂ nanotube films, Q. Li, L. Zong, C. Li, J. Yang, Appl. Surf. Sci., 319, 16-20, 2014
- ⁹⁸ Photocatalytic CO₂ conversion over alkali modified TiO₂ without loading noble metal cocatalyst, X. Meng, S. Ouyang, T. Kako, P. Li, Q. Yu, T. Wang, J. Ye, Chem. Commun., 50, 11517-11519, 2014
- ⁹⁹ Direct photoconversion of carbon dioxide to liquid products, P. O'Connor, H. Garcia Gomez, A. Corma Camos, International Patent WO2012/168355A1

Chapitre II :
Synthèse des matériaux
composites SC2@M/SC1

Etude de cas :
 $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$

Sommaire du chapitre II

STRATEGIE	65
I Structure du matériau et considérations mécanistiques	65
II Sélection des triplets opérants	67
III Etat de l'art de la synthèse de photocatalyseurs composites	71
1 Les voies CVS (Chemical Vapor Synthesis)	72
2 Les assemblages par « hot-injection » et par procédé SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)	73
3 La voie solvothermale	75
4 La voie sol-gel	76
5 La photodéposition	77
MATERIEL ET METHODES	79
I Méthodes de préparation	79
1 Méthode de préparation de support M/SC1	79
2 Méthode de préparation de solides composites SC2@M/SC1	80
3 Matériaux et composés employés pour les préparations	85
3.1 Photocatalyseur Pt/TiO ₂	85
3.2 Photocatalyseur Cu ₂ O@Pt/TiO ₂	87
SYNTHESE ET SUIVI IN SITU DE LA PREPARATION DES SOLIDES	
COMPOSITES - RESULTATS	88
I Synthèse du solide Pt/TiO₂	89
II Synthèse du solide composite Cu₂O@Pt/TiO₂	91
1 Etude du mécanisme de recouvrement sélectif	92
2 Modèle cinétique de déshydrogénation d'isopropanol	95
3 Etude de l'influence des paramètres de synthèse	101
3.1 Influence de la quantité d'isopropanol	101
3.2 Influence de la température	102
3.3 Influence du flux photonique	103
3.4 Conclusions : Paramètres de synthèse optimaux	105
4 Synthèse de Cu ₂ O@Pt/TiO ₂ à plus grande échelle	105
CONCLUSIONS	107
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108

I Structure du matériau et considérations mécanistiques

Le but de notre étude est d'élaborer des systèmes inorganiques comportant des hétérojonctions semiconducteur-métal-semiconducteur. Cette stratégie permettrait de limiter les processus de recombinaisons des charges photogénérées tout en accédant à des potentiels réducteurs (pour les électrons) et oxydants (pour les trous) adéquats pour réaliser la conversion du CO_2 en présence d' H_2O en hydrocarbures (ou composés hydrogénocarbonés) et dioxygène sous irradiation UV-Visible comme présenté à la Figure 1. Le coût de revient et la toxicité des éléments composant les systèmes pourront également être considérés.

L'architecture des matériaux permettrait de s'approcher du schéma énergétique en Z de la photosynthèse naturelle dans le sens où le semiconducteur « cathodique » (SC2) jouerait le rôle du photosystème I des plantes et le semiconducteur « anodique » (SC1) jouerait le rôle du photosystème II (double absorption de photons et différenciation des sites de réduction et d'oxydation), la jonction métallique prenant la fonction des différents médiateurs rédox des processus membranaires pour les transferts des porteurs de charges intermédiaires.

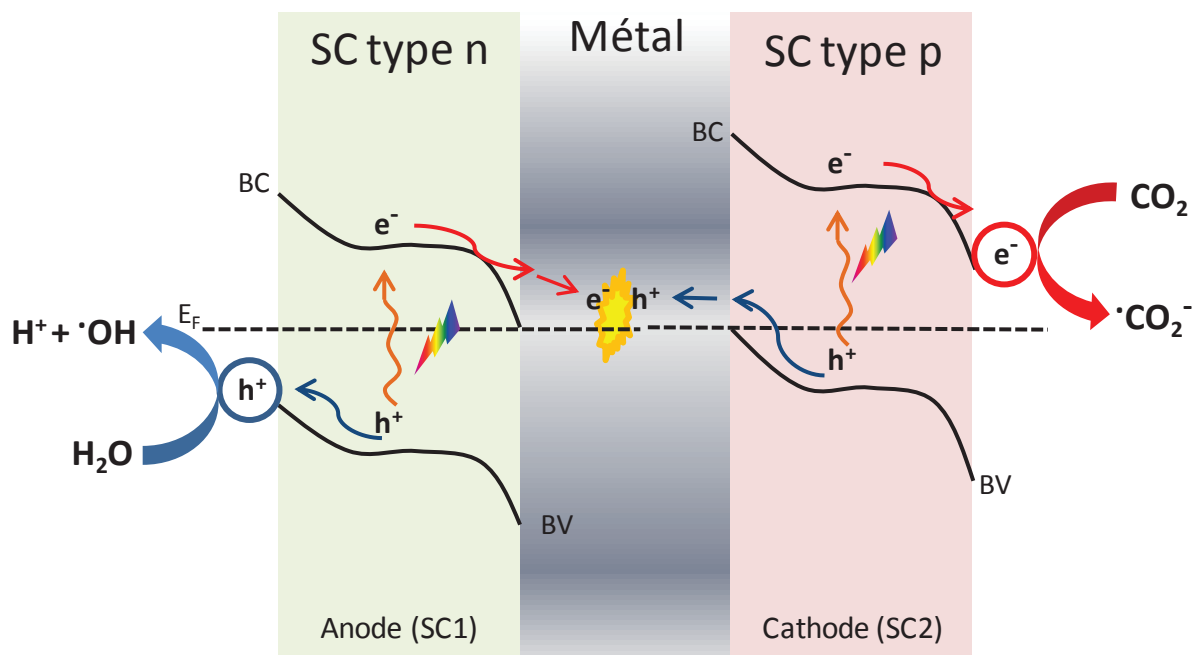


Figure 1 : Schéma énergétique et chemins des porteurs de charges supposés des systèmes SCp-M-SCn cibles dans le cadre des travaux de thèse pour la photoréduction du CO₂ avec H₂O

Dans le cas idéal, nous estimons que le catalyseur final devrait avoir une structure à l'image de celle présentée sur la Figure 2. Il serait composé d'un semiconducteur de type n à l'anode (siège de l'oxydation) comportant des particules métalliques en surface, elles-mêmes recouvertes de façon sélective par un semiconducteur de type p à la cathode (siège de la réduction).

La physique des semiconducteurs n'est pas le seul point à considérer. En effet, la chimie des semiconducteurs et plus particulièrement les processus catalytiques (adsorption) jouent un rôle très important dans la création d'un système opérant en réduction photocatalytique du CO₂. D'un point de vue mécanistique, il est donc envisagé suivant le concept proposé que le système fonctionne tel que décrit sur la Figure 2. La réduction du CO₂ par les électrons prendrait place à la surface de la « nano-cathode » SC2 aidée par un approvisionnement en protons résultant de l'oxydation de l'eau par les trous à l'anode.

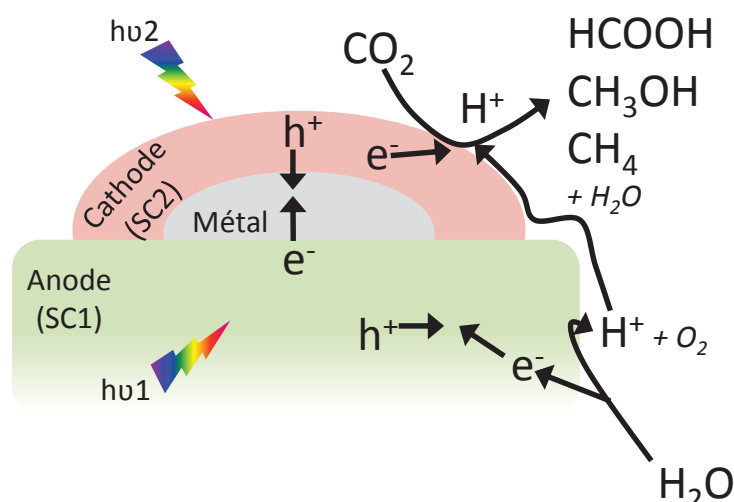


Figure 2 : Mécanisme de fonctionnement envisagé pour la réduction photocatalytique de CO_2 sur un matériau comportant des hétérojonctions SC-M-SC

Les études proposées dans la littérature ouverte inspirées du Z-Scheme ou schéma en Z, quelle que soit la réaction mise en œuvre, proposent dans la majorité des cas d'incorporer deux semiconducteurs dissociés physiquement et un médiateur redox en solution^{1, 2} ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, I_3^-/I^- , ...). La mise en œuvre proposée dans le cadre de cette étude est fondamentalement différente à la stratégie évoquée juste avant. En effet, ces systèmes n'ont pas d'action sur l'amélioration des phénomènes de séparation des charges photogénérées au sein des semiconducteurs ; de plus l'emploi d'un médiateur redox induit des pertes énergétiques et potentiellement des réactions parasites.

II Sélection des triplets opérants

Des triplets $\text{SC}_{\text{cathode}}\text{-M-SC}_{\text{anode}}$ potentiellement opérants ont été identifiés sur la base de leurs propriétés électroniques et semiconductrices afin de focaliser les travaux de synthèse sur les formulations les plus prometteuses pour la réduction photocatalytique du CO_2 . En tenant compte des potentiels des réactions d'oxydoréduction visées, un cahier des charges a été défini pour le matériau final. L'énergie de bande interdite « composite » devrait être supérieure ou égale à 1,47 eV ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - E^\circ_{\text{HCOOH}/\text{CO}_2}$) – c'est le potentiel le plus négatif (donc le moins favorable thermodynamiquement) des couples engageant le CO_2 en tant qu'accepteur d'électrons qui a été choisi pour définir ce critère, soit celui de l'acide formique. Le potentiel de la bande de conduction dans laquelle sont censés s'accumuler les électrons, c'est-à-dire celui du $\text{SC}_{\text{cathode}}$, devrait être inférieur à -0,61 V vs ENH ($E^\circ_{\text{HCOOH}/\text{CO}_2} - 0,3\text{V}$) – nous avons

considéré une surtension cathodique de 0,3 V par rapport au potentiel standard pour la réaction de réduction. Enfin, le potentiel de la bande de valence dans laquelle sont censés s'accumuler les trous, donc celui du SC_{anode}, devrait être supérieur à 1,53 V vs ENH ($E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} + 0,3 \text{ V}$) – de manière identique à la partie « cathodique », nous avons considéré une surtension anodique de 0,3 V par rapport au potentiel standard pour la réaction d'oxydation. Il serait bien entendu avantageux de considérer de manière préférée des semiconducteurs absorbants dans le spectre solaire et plus particulièrement dans le visible.

Ces critères nous ont permis de sélectionner en première approche les semiconducteurs *p*-Cu₂O, Ce₂O₃ et In₂O₃ en tant que SC2 (cathode) et *n*-TiO₂, ZnO, WO₃ en tant que SC1 (anode). Les propriétés électroniques sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Positions des bandes de conduction et de valence et bandgap Eg des SC choisis^{3,4}

Choix des SC	Cu ₂ O	Ce ₂ O ₃	In ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	WO ₃
E _{cb} (V/NHE)	-0,95	-0,6	-0,72	-0,39	-0,41	0,64
E _g (eV)	2,05	2,4	2,8	3,2	3,2	2,7
E _{vb} (V/NHE)	1,1	1,8	2,08	2,81	2,79	3,34

D'autre part les métaux Pt et Au ont été considérés comme les plus adaptés en raison des positions de leur niveau de Fermi, présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Positions des niveaux de fermi du Platine et de l'Or⁵

Choix du M	Pt	Au
E _f (V/NHE)	0,8	0,55

Ce choix reste néanmoins très empirique, puisque si l'on considère le schéma énergétique de la Figure 1 et que l'on respecte les critères énoncés au Chapitre I dans la partie « Phénomènes de contact dans les semiconducteurs », alors la fonction de travail du métal doit être encadrée par celle des SC1 et SC2, à savoir : $q\phi_{SC2} > q\phi_M > q\phi_{SC1}$. Or, si la fonction de travail est connue pour les métaux purs, celles des semiconducteurs (correspondant en fait au niveau de Fermi) sont moins évidentes à déterminer. En effet, si les semiconducteurs sont intrinsèques (matériau semiconducteur dont le comportement ne dépend que de sa structure, et non de l'adjonction d'impuretés), alors le cas est simple et le niveau de Fermi sera situé exactement au milieu de la bande de valence et de conduction ; néanmoins la moindre impureté suffit pour annuler le caractère intrinsèque des semiconducteurs modifiant de manière significative la position du niveau de Fermi. Ce dernier devient donc très difficile à calculer et/ou mesurer devenant très dépendant d'un solide à l'autre. Aussi, nous avons retenu comme critère que les fonctions de travail des métaux soient le plus proche possible de la bande de conduction du SC1 (anode) et de la bande de valence du SC2 (cathode) afin de se donner les meilleures chances de respecter l'inégalité présentée plus haut.

La Figure 3 représente graphiquement en termes énergétiques les semiconducteurs sélectionnés pouvant jouer le rôle de cathode ou d'anode ainsi que le métal favorable à effectuer la jonction pour la photoréduction du CO₂ avec H₂O.

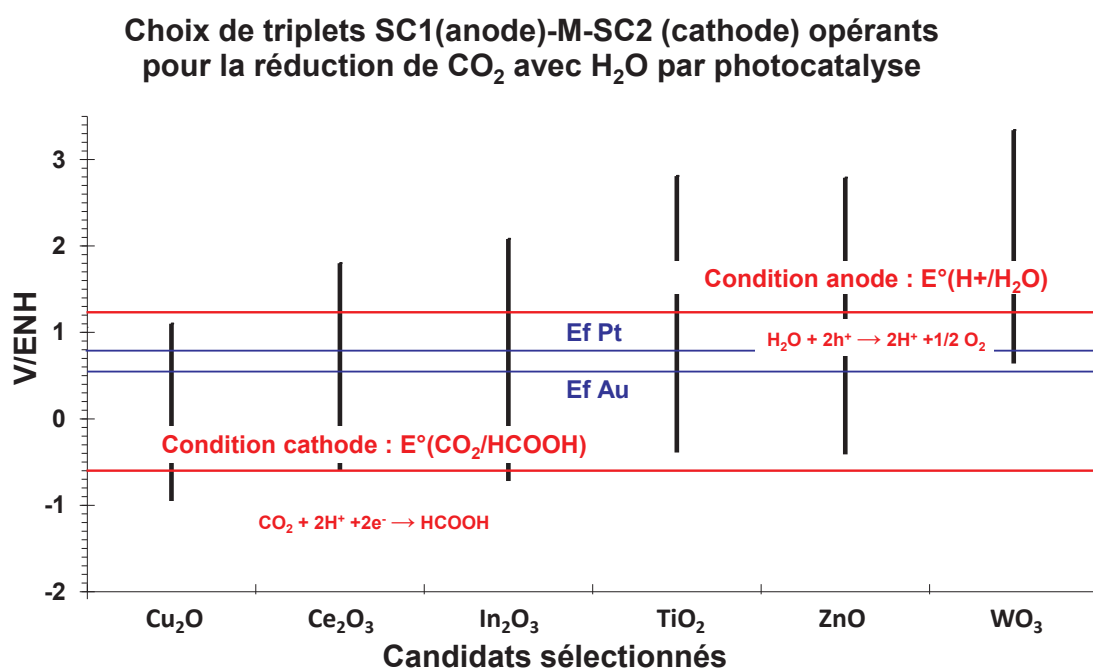


Figure 3 : Projection des propriétés électroniques de différents semiconducteurs avec indexation des fonctions de travail des métaux et des positions des potentiels électrochimiques des réactions désirées^{3,4,5,6}

Les combinaisons de solides étant définies, des modes opératoires dédiés ont été appliqués pour mener à bien les synthèses et sont présentés dans la suite du document avec l'ensemble des méthodes expérimentales nécessaires à la conduite de cette étude. Ces modes opératoires ont notamment été développés grâce à une étude préalable de l'état de l'art de la synthèse de photocatalyseurs hétérostructurés, qui est présenté de façon succincte ci-après.

III Etat de l'art de la synthèse de photocatalyseurs composites

Différentes structures peuvent conduire à la formation de contacts entre deux semiconducteurs à l'échelle nanométrique comme le montre la Figure 4. Lors de la création de ce type de structure, il est important de bien contrôler la formation des phases cristallines désirées pour chaque couche, la dimension et la forme des particules, et la localisation des jonctions entre les différents éléments⁷.

Pour notre étude, la structure désirée est un cas particulier. En effet, le fonctionnement photocatalytique impose un accès à la lumière pour les deux semiconducteurs excluant les structures b. et d. de la Figure 4 (dans le cas où les semiconducteurs ne seraient pas suffisamment poreux). De plus, la réaction de réduction de CO_2 avec H_2O astreint un contact direct entre les deux semiconducteurs pour permettre la migration des protons, excluant ainsi la structure a. Le type de matériaux recherché correspondrait en fait à des structures « cœur/coquille » déposées sur un substrat semiconducteur (fusion de la structure b. et c.), il est possible de s'inspirer de la littérature pour la synthèse de celui-ci.

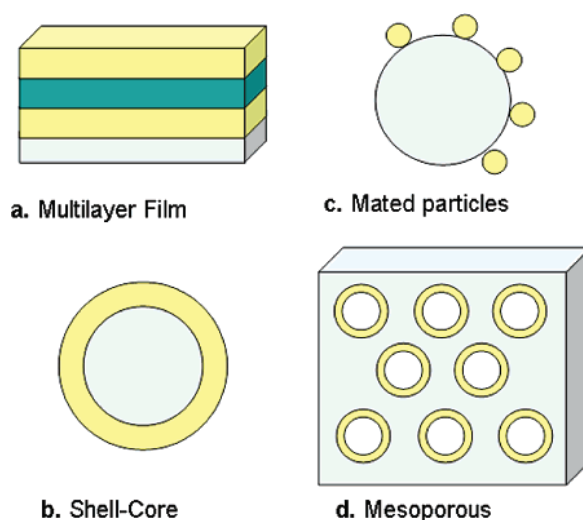


Figure 4 : Schémas de plusieurs structures comportant des hétérojonctions⁷

Diverses techniques ont été développées pour la synthèse de photocatalyseurs composites comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), le dépôt de couches minces atomiques (ALD : Atomic Layer Deposition), l'assemblage par « hot-injection », la synthèse solvothermale, la synthèse par adsorption/réaction de couches ioniques successives (SILAR : Successive Ionic Layer Adsorption Reaction) ou encore la synthèse par échange d'ions.^{8,9}

1 Les voies CVS (Chemical Vapor Synthesis)

La synthèse chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Synthesis) est une méthode dérivée du dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) communément employée pour la préparation de matériaux comportant des hétérojonctions. La synthèse est alors divisée en deux étapes. Tout d'abord, on fait croître le semiconducteur de cœur sur le substrat désiré en utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur ou une autre technique pouvant être choisie parmi celles énoncées précédemment. Ensuite, le semiconducteur coquille est déposé à la surface du semiconducteur de cœur par la méthode de synthèse chimique en phase vapeur. Pour cette deuxième étape, différents paramètres sont à optimiser afin d'obtenir le matériau désiré comme la température de dépôt, la pression, le gaz porteur, le temps d'évaporation. La Figure 5 présente le principe de la CVS en comparaison au principe de la CVD.

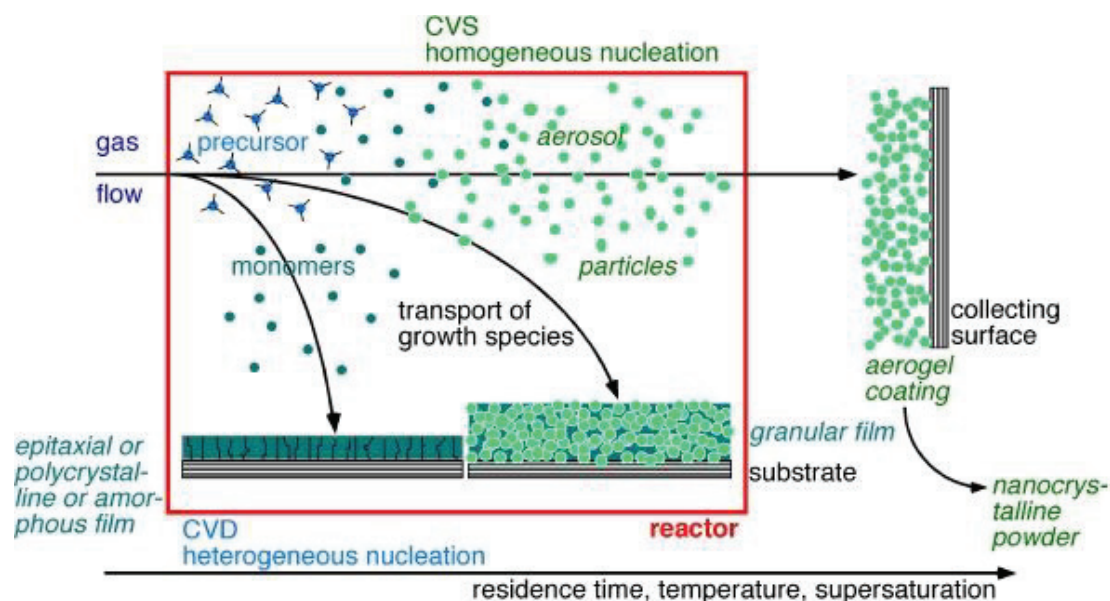


Figure 5 : Principes simplifiés de la CVS et de la CVD¹⁰

Que ce soit pour la CVS ou la CVD, les précurseurs sont des composés organométalliques, des carbonyles, des hydrures, des chlorures ou tout autre composé volatil gazeux, liquide ou solide. Cette voie de synthèse a déjà été utilisée pour synthétiser des matériaux comportant des hétérojonctions SC-SC comme WO_3/CdS ¹¹, ZnO/CdSSe ¹² ou $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ¹³.

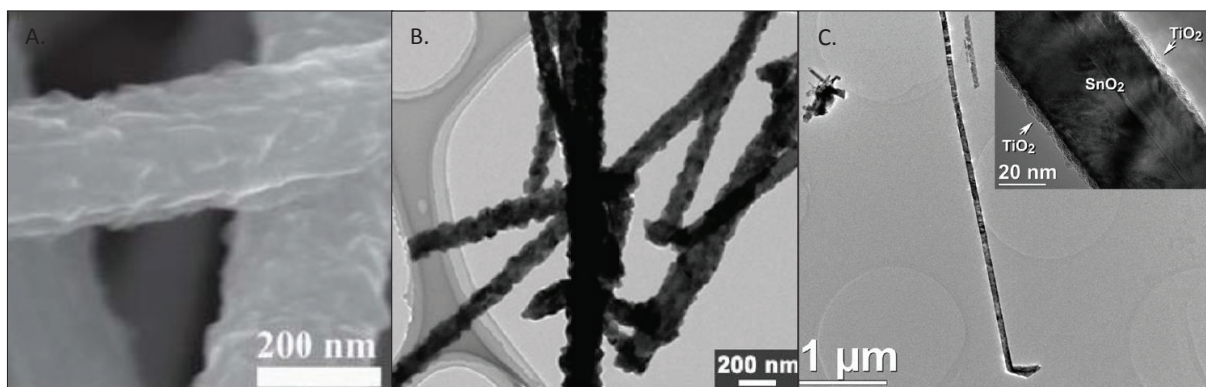


Figure 6 : Clichés de microscopie pour différents matériaux SC/SC préparé par CVS (A : WO_3/CdS ¹¹, B : ZnO/CdSSe ¹², C : $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ¹³)

La principale limitation de cette technique concerne la disponibilité des précurseurs appropriés. Cette méthode présente en effet plusieurs inconvénients. Le substrat doit être chauffé (800-1000°C), ce qui peut excéder les tolérances de celui-ci et engendrer des déformations ou des transitions de phase par exemple. De plus, la toxicité ou l'instabilité à l'air des précurseurs peut rendre leur manipulation difficile. Ces derniers, tout comme les produits de réaction, peuvent attaquer le substrat créant ainsi de la porosité, une mauvaise adhérence ou encore une contamination. La désorption entraîne également la création de porosité. Enfin, une sélectivité de localisation est difficile à obtenir pour ce type de dépôt. Ceci rend la méthode CVS difficilement applicable à la synthèse de nos systèmes.

2 Les assemblages par « hot-injection » et par procédé SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)

L'assemblage par « hot-injection » est très souvent utilisé pour préparer des nanocristaux de type core/shell, il est constitué de deux étapes. La première consiste à synthétiser le matériau de cœur puis à le purifier afin d'éliminer tous les produits de réactions secondaires, les surplus de précurseurs, et les molécules de solvants. La seconde étape correspond à la phase de croissance du matériau coquille sur le matériau de cœur. Le principe simplifié de cette méthode est présenté sur la Figure 7.

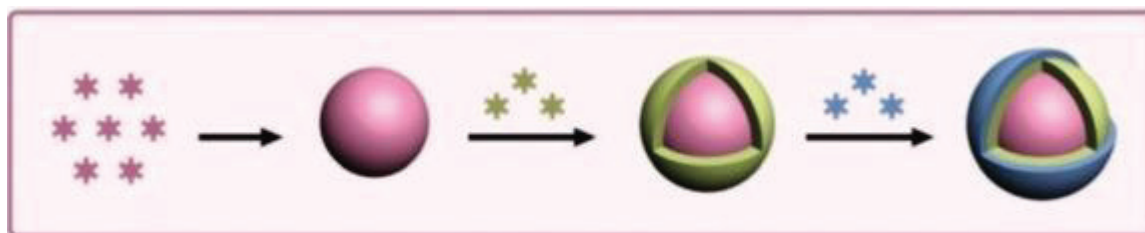


Figure 7 : Principe simplifié de l'assemblage par hot injection¹⁴

Afin d'empêcher la nucléation du matériau coquille et la maturation incontrôlée du matériau de cœur, la température associée à la croissance de la coquille doit être inférieure à celle utilisée lors de la synthèse du cœur. La décomposition des précurseurs moléculaires sous haute température conduit à la formation d'un grand nombre de nucléis suivie d'une phase de croissance stationnaire¹⁵. Cette méthode de synthèse peut présenter des inconvénients pour la synthèse de nos systèmes : l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, l'application d'un post traitement thermique, l'absence de sélectivité du dépôt, l'accès à la lumière limité pour le matériau de cœur.

Le procédé SILAR permet lui de mieux contrôler la finesse de la coquille en alternant les immersions dans des solutions de précurseurs cationiques et anioniques¹⁶. Le principe est décrit sur la Figure 8 à travers la préparation de ZnO sensibilisé avec des quantum dots CdSe-CdS réalisé par Yuan *et al*¹⁷.

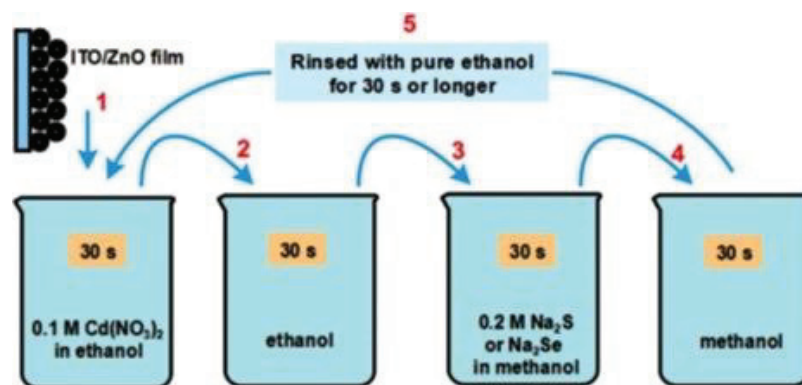


Figure 8 : Principe de la méthode SILAR décrit à travers la préparation de Yuan *et al*¹⁷

Entre chaque phase d'adsorption/réaction, le substrat est rincé afin d'éliminer les réactifs en excès et éviter une précipitation en phase homogène. En répétant le cycle anion-cation, des films d'épaisseur souhaitée peuvent être obtenus en ajustant le nombre de cycles et le ratio de concentration des solutions de précurseurs. Des clichés MEB des matériaux finalement obtenus par Yuan *et al.* sont présentés sur la Figure 9.

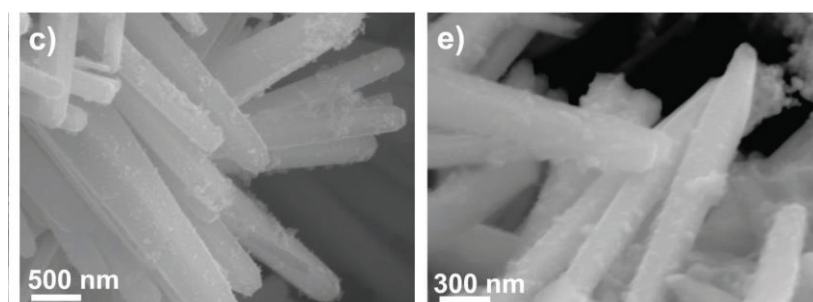


Figure 9 : Clichés MEB des matériaux CdS/ZnO (c) et CdSe-CdS/ZnO (e) obtenus par le procédé SILAR¹⁷

Cette voie de synthèse a de nombreux avantages (températures douces, pression atmosphérique, équipement bon marché...) cependant elle ne semble pas convenir à la création de nos matériaux. En effet, il est difficile de placer les éléments de façon sélective sur la surface du substrat, le dépôt se faisant plutôt sous forme de films.

3 La voie solvothermale

La voie solvothermale est communément utilisée pour la préparation de photocatalyseurs hétérostructurés car elle a plusieurs avantages. Les conditions opératoires mises en place (haute pression et haute température) permettent une dissolution et une transformation des précurseurs plus rapides. Cette technique dont le principe est présenté sur la Figure 10, est basée sur un mécanisme de condensation. La composition et la structure des matériaux sont contrôlées en ajustant les paramètres tels que le pH, la température et la durée du traitement hydrothermal.

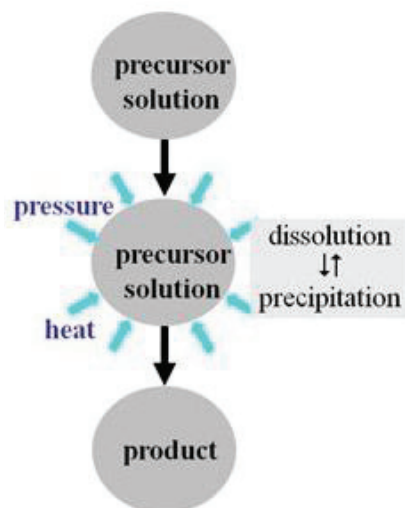


Figure 10 : Principe de la synthèse hydrothermale¹⁸

Pour la synthèse de cœur/coquille $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$, les nanotiges d' In_2O_3 , déjà préparées par voie hydrothermale, ont à nouveau été traitées par cette même technique avec un précurseur de soufre afin de convertir graduellement leur surface en In_2S_3 . L'épaisseur de la coquille est alors contrôlée par la température du milieu¹⁹. Des clichés MEB des nanotiges d' In_2O_3 et de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ synthétisés par Yang *et al.* sont présentés sur la Figure 11.

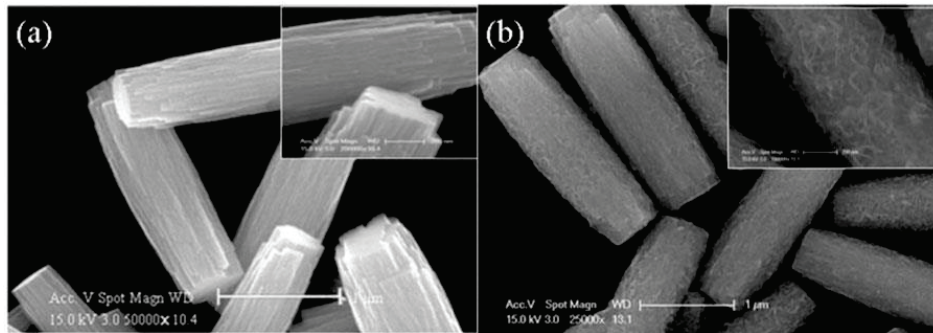


Figure 11 : Nanotiges d' In_2O_3 et de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ de type core-shell synthétisés par voie hydrothermale

Malgré les conditions douces employées pour ce type de synthèse, cette technique ne semble pas convenir pour l'obtention de nos matériaux. Certes, le semiconducteur 1 pourrait être synthétisé par voie hydrothermale (exemple : TiO_2^{20}) mais il faudrait utiliser une autre méthode pour le dépôt des particules de métal (imprégnation à humidité naissante, imprégnation à échange d'ions, photodépôt...). De plus, si le semiconducteur 2 est déposé par voie solvothermale il ne le sera pas sélectivement sur les particules métalliques.

4 La voie sol-gel

La méthode sol-gel peut également être sélectionnée afin de fabriquer des matériaux comportant des hétérojonctions comme par exemple les films multi-couches (cf structure a. Figure 4)7. Le principe de la technique est schématisé sur la Figure 12

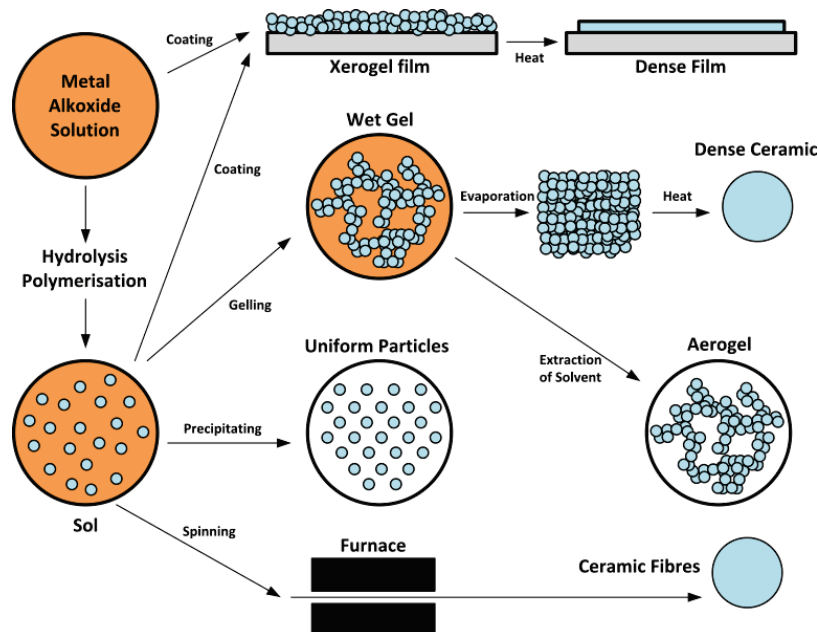


Figure 12: Principe de la méthode sol-gel²¹

Tout d'abord, les précurseurs organiques de métal (MORx) en solution s'hydrolysent pour former des liaisons M-OH. La condensation des groupes hydroxyles conduit ensuite à la formation de liaisons M-OH-M et M-O-M. La croissance du réseau d'oxyde métallique est contrôlée en ajustant plusieurs paramètres : la nature du précurseur, la quantité d'eau, la température, la nature du solvant, le pH, la nature des additifs potentiels. Yu *et al.*²² ont notamment employé cette technique afin de recouvrir des sphères de silice avec des couches de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. La structure cœur-coquille est nettement observable sur la Figure 13.

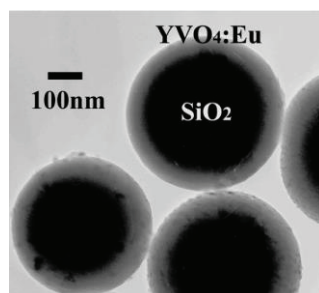


Figure 13 : Cliché MET-HR de cœurs-coquilles $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ préparé par voie sol-gel

Cette technique présente plusieurs avantages : elle peut être mise en œuvre à grande échelle simplement et s'effectuer dans des conditions de températures douces. Cependant, dans notre cas, il semble difficile d'obtenir un recouvrement sélectif des particules métalliques grâce à cette méthode.

5 La photodéposition

Toutes les voies de synthèse décrites précédemment permettent de fabriquer des matériaux comportant des hétérojonctions SC-SC et rarement, de façon contrôlée, de type SC-M-SC. Une méthode de synthèse, utilisée à l'origine pour le dépôt de particules métalliques en surface de semiconducteur²³, a été adaptée par Domen *et al.* en 2006²⁴, afin de générer une couche oxyde protectrice sélectivement déposée sur le métal d'un solide de type SC-M. Le substrat semiconducteur $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ a été préparé, au préalable, par nitruration d'un mélange mécanique de Ga_2O_3 et ZnO ²⁵. Généralement les métaux nobles ou les oxydes de métaux sont déposés sur le support par imprégnation. Mais cette méthode conduit à une répartition aléatoire des espèces actives et nécessite un post-traitement de type réduction ou oxydation. La technique de photodépôt permet de déposer le co-catalyseur aux points d'accumulation des électrons photogénérés à la surface du support. Un post-traitement est très rarement nécessaire. Dans un premier temps, Domen *et al.* ont photodéposé des nanoparticules de rhodium sur $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$. Ensuite, le matériau obtenu a été dispersé dans une solution de précurseur de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ sous irradiation afin de recouvrir sélectivement les

particules de Rh avec l'oxyde de $\text{Cr}^{(\text{III})}$, puisque par la jonction SC-M il est attendu que la densité des électrons soit nettement plus élevée en surface du métal par rapport à la surface du support semiconducteur. La Figure 14 A. décrit, de façon schématique, cette étape de la synthèse. Enfin, le matériau $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{Rh}/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ est lavé à l'eau puis séché à 70°C pendant 12 h sous air. La Figure 14 B. présente des clichés de microscopie électronique haute-résolution des matériaux $\text{Rh}/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{Rh}/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$. Ceux-ci confirment l'aspect sélectif apporté par l'utilisation de la technique de photodéposition.

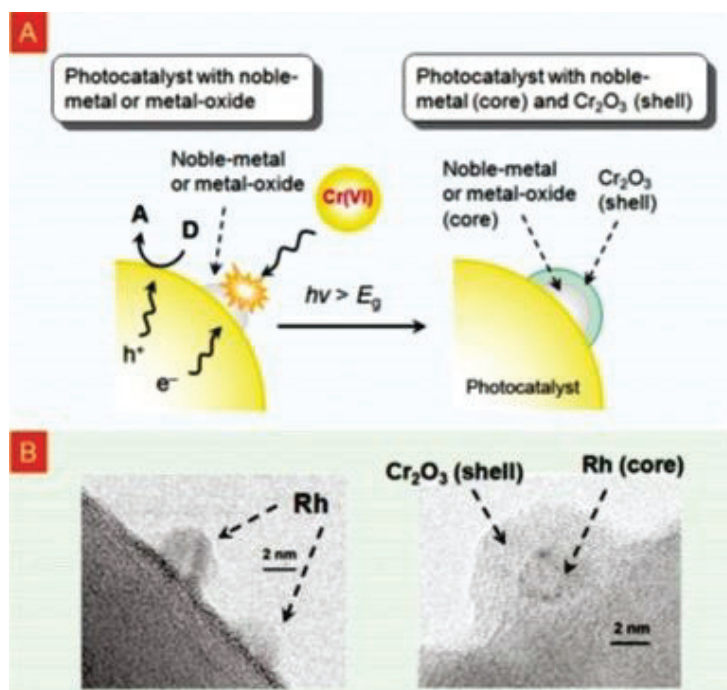


Figure 14 : A. Représentation schématique du processus de dépôt de Cr_2O_3 par réduction photocatalysée des ions Cr^{VI} . B. Clichés HR-MET de $\text{GaN}:\text{ZnO}$ enrichi en particules de Rh avant (gauche) et après (droite) le recouvrement de celles-ci par la coquille de Cr_2O_3 ²⁶

En raison de la haute sélectivité théorique de cette méthode de déposition, nous nous sommes particulièrement inspirés de cette technique pour la synthèse de nos photocatalyseurs $\text{SC2}@\text{M}/\text{SC1}$ en particulier $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$.

Matériel et méthodes

I Méthodes de préparation

1 Méthode de préparation de support M/SC1

Le but de cette préparation est de déposer des nanoparticules de métal à la surface d'un semiconducteur. La technique de photodépôt a été choisie afin de placer ces particules sur les « routes électroniques » du matériau, c'est-à-dire les points d'accumulation des électrons photogénérés. Le principe consiste à réduire un sel métallique au degré d'oxydation zéro par les électrons photogénérés en surface du semiconducteur. Les équations mises en jeu lors du photodépôt sont présentées sur la Figure 15. Il est indispensable d'utiliser un agent sacrificiel, par exemple le méthanol, afin de consommer les trous photogénérés.

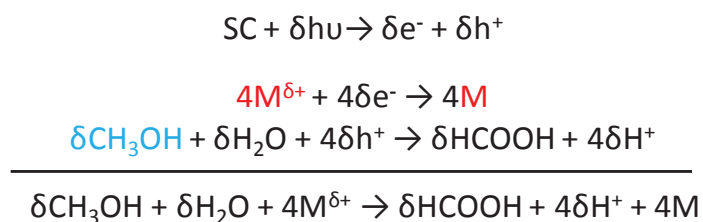


Figure 15 : Equations mises en jeu lors de la photodéposition d'un métal à la surface d'un semiconducteur

Le semiconducteur est placé en suspension aqueuse dans un réacteur pyrex présenté schématiquement à la Figure 16. La suspension est assurée grâce à un agitateur magnétique et un bullage d'argon qui permet également d'éliminer l'oxygène. Une solution aqueuse de précurseur métallique ainsi que la quantité de méthanol nécessaire sont ensuite ajoutées. Le système est irradié pendant au moins 2 h grâce à une lampe à arc de mercure moyenne-pression (450 W) placée dans un tube en quartz au centre du réacteur. Le spectre d'émission de la lampe utilisée est présenté sur la Figure 17. La poudre en suspension est ensuite extraite par centrifugation puis lavée à deux reprises avec de l'eau ultra-pure. La poudre lavée est enfin séchée à l'étuve à 70°C pendant 24 h.

Les premiers essais de synthèse concernent principalement le support Pt/TiO₂.

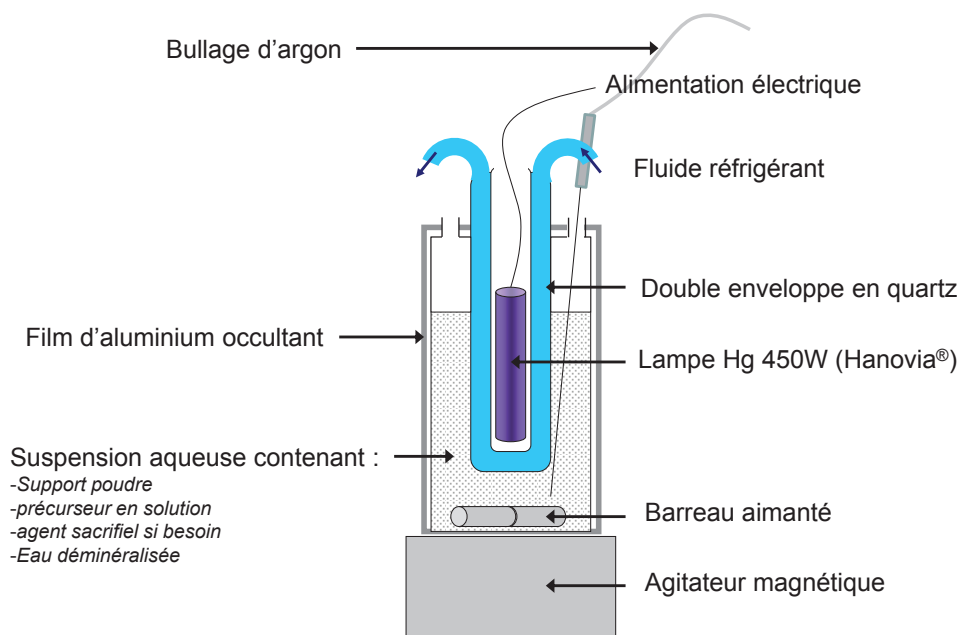


Figure 16 : Dispositif mis en œuvre pour la photodéposition de métal sur semiconducteur

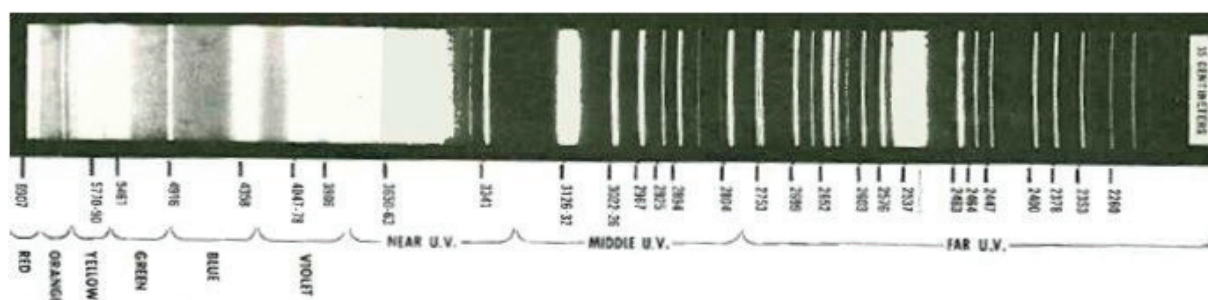


Figure 17 : Spectre d'émission de la lampe à arc de mercure moyenne-pression

(Hanovia, modèle 679A36, 450W, 35cmHg)²⁷

2 Méthode de préparation de solides composites SC2@M/SC1

La technique de photoréduction a également été choisie pour le dépôt sélectif du semiconducteur 2 sur les particules métalliques pré-déposées à la surface du semiconducteur 1. Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du mécanisme de synthèse est présenté sur la Figure 18. Un réacteur pyrex (capacité maximale : 60 ml) thermostaté et parfaitement agité est balayé par un flux d'argon permettant l'inertage du système mais également l'analyse des produits présents en phase gaz par un μ -GC-TCD placé en sortie. Le système est irradié grâce à une lampe Xenon 300 W (Max-302 ASAHI SPECTRA) équipée de filtres passe-bande et d'un système de réglage de l'intensité lumineuse. Le spectre d'émission de celle-ci est présenté sur la Figure 19.

Après la détermination des paramètres optimaux de synthèse (température, flux de photons, composition du solvant), le dispositif précédent (Figure 16) sera utilisé afin de préparer les catalyseurs sélectionnés en quantité plus importante afin qu'ils soient testés et caractérisés de façon moins limitée.

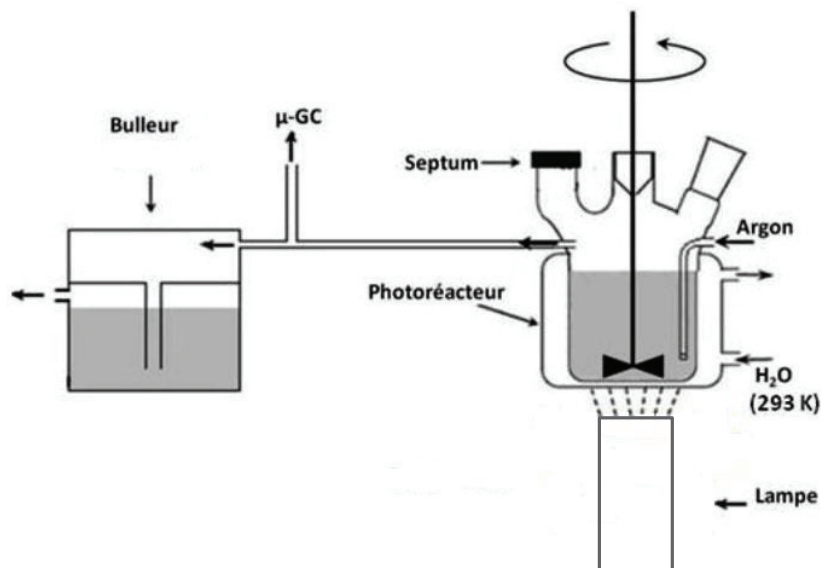


Figure 18 : Dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude du mécanisme de dépôt de SC2 sur M/SC1

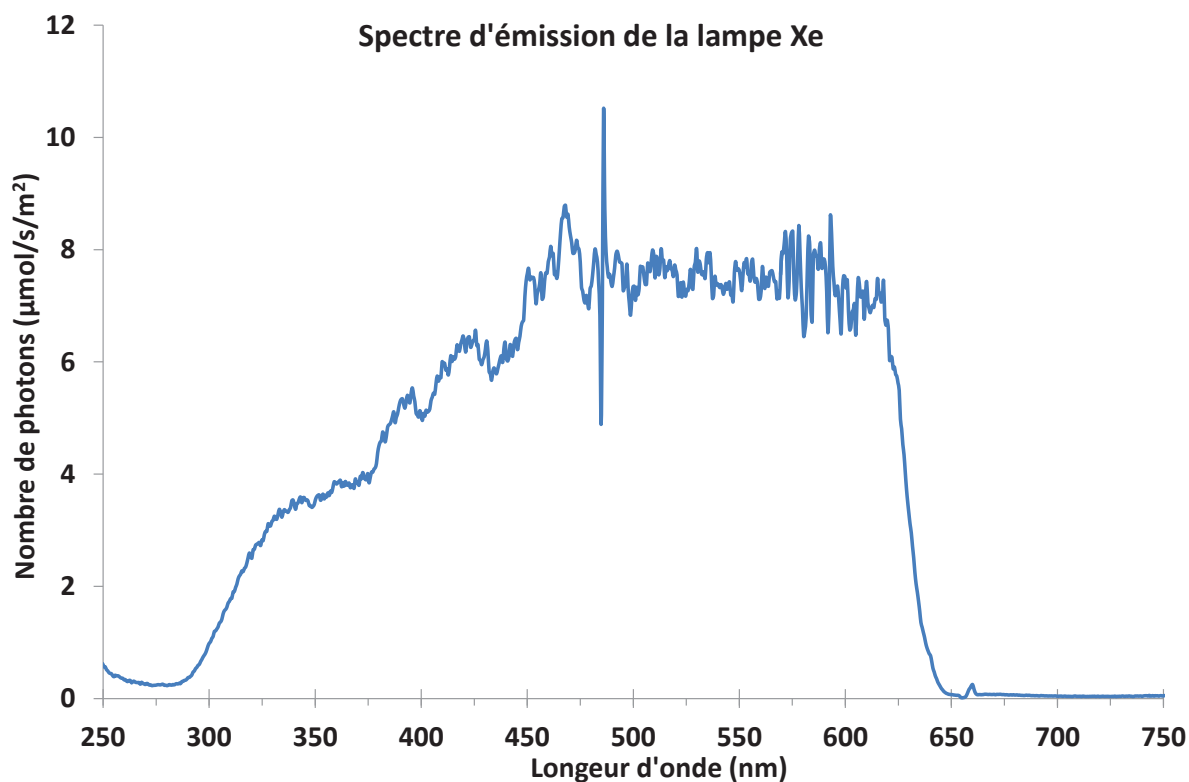
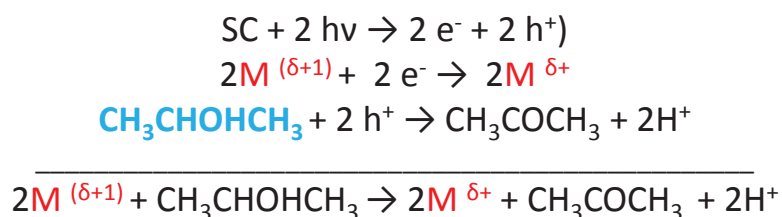


Figure 19 : Spectre d'émission de la lampe Xe/Hg utilisée (neuve avec intensité réglée à 100%)

La technique de dépôt par photoréduction consiste à déposer sur le support un oxyde métallique de degré d'oxydation (d.o) δ^+ insoluble dans les conditions de synthèse par la réduction photoassistée d'un précurseur du métal de d.o. supérieur sous forme cationique soluble en solution dans ces mêmes conditions. Cette méthode peut être envisagée pour le dépôt de Cu_2O pour lequel un précurseur de degré d'oxydation II existe.

Les réactions mises en jeu lors du dépôt de M_xO_y (SC2) sur les particules métalliques sont présentées sur la Figure 20. Comme expliqué dans la partie bibliographique, lors de l'irradiation (de longueur d'onde appropriée) d'un système M/SC1 et lorsque les critères d'alignement de bande sont réunis, les électrons photogénérés dans le semiconducteur s'accumulent préférentiellement dans les particules métalliques. Ainsi, la photoréduction du précurseur de l'oxyde SC2 se ferait préférentiellement à la surface de celles-ci. Cette technique permettrait le recouvrement sélectif des particules métalliques par SC2. L'ajout d'un agent sacrificiel reste nécessaire afin de consommer les trous photogénérés (méthanol ou isopropanol dans notre cas).



**Figure 20 : Réactions mises en jeu lors du dépôt de M_xO_y par photoréduction
(issu de la précipitation de $\text{M}^{\delta+}$)**

L'emploi d'isopropanol à la place du méthanol permet d'éviter la carbonatation du solide au moment du saut de pH (le reformage du méthanol forme du CO_2). De plus, il se dégrade en acétone, produit plus stable à la dégradation photocatalytique que l'acide formique (lors de l'utilisation de méthanol). La stœchiométrie de la déshydrogénation de l'isopropanol est précisément connue. La désactivation de la déshydrogénation de l'isopropanol, suivie par la production d'hydrogène, permet de quantifier le recouvrement des particules métalliques au cours de la synthèse. En effet, si l'on considère les particules métalliques comme les uniques sites d'HER (Hydrogen Evolution Reaction), leur recouvrement par le SC2 devrait provoquer une diminution de la quantité d' H_2 produite (les oxydes étant réputés être de moins bons sites pour l'HER). La Figure 21 représente une proposition de mécanisme de déshydrogénation photocatalytique d'un alcool sur un semiconducteur possédant des particules de platine à sa surface. Les particules de Pt, jouant le rôle de sites HER, permettent la recombinaison des

atomes d'hydrogène (étape 7-8). Le recouvrement de ces sites devrait limiter cette recombinaison et donc conduire à la détection d'une quantité moins importante d' H_2 .

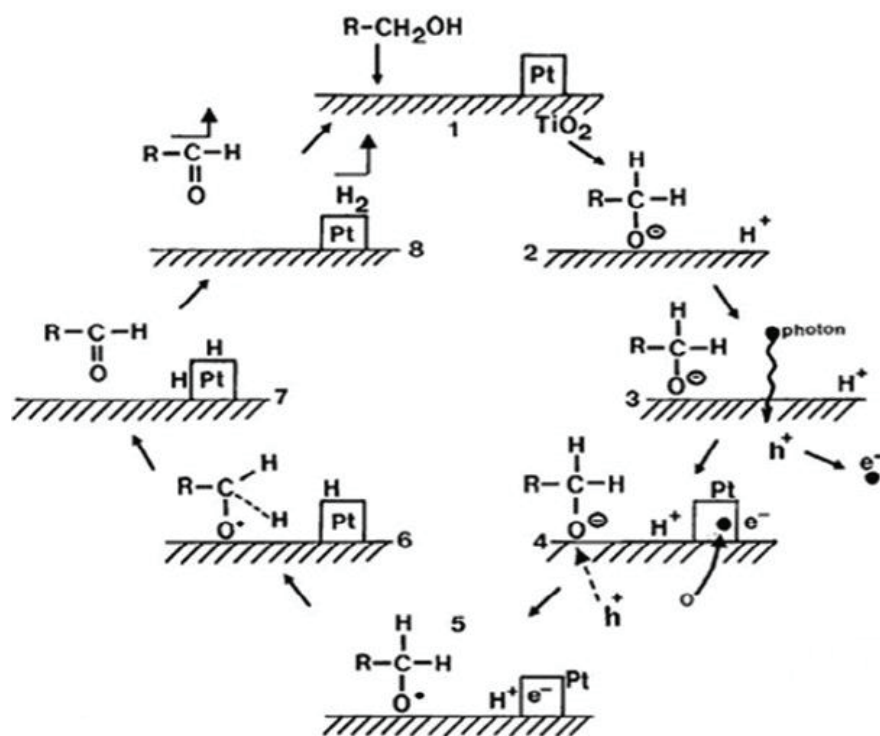


Figure 21 : Mécanisme de déshydrogénation photocatalytique d'un alcool, la transition entre l'état 7 et l'état 8 est permise grâce à l'existence des sites HER sur les particules de Pt²⁸

Tout au long de la synthèse, des prélèvements de la phase gazeuse sont réalisés et analysés par micro-GC muni d'un détecteur à conductivité thermique (modèle 3000A, Agilent technologies, SRA instruments) à intervalles de temps réguliers. Il est alors possible de suivre l'évolution des concentrations en CO_2 , O_2 , CH_3OH , CH_4 et plus particulièrement en H_2 dans le ciel du réacteur. Le logiciel Soprane assure le contrôle de l'appareil et la récupération des données. Les paramètres d'analyses choisis pour la séparation optimale des gaz dans nos conditions sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres d'analyses par μ -GC-TCD choisis pour le suivi du mécanisme de recouvrement sélectif des particules métalliques par le SC2

Paramètres	Colonne A	Colonne B
Gaz analysés	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ O, CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
Type de colonne	MS5A (10m)	PPU (8 m)
Température d'injection (°C)	80	90
Température de la colonne (°C)	80	75
Durée du rétrobalayage back-flush (s)	12	-
Pression de la colonne (psi)	28	25
Durée d'analyse (s)	240	240
Gaz vecteur	Argon	Hélium

Le microchromatographe est étalonné pour l'ensemble des gaz à partir de différentes bouteilles de gaz étalon provenant d'Air Liquide. Les temps de rétention correspondants sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Temps de rétention (en secondes) des différents composés analysés par le μ -GC

Colonne A					Colonne B				
H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ O
74	89	110	129	160	30	41	46	58	165

Différents paramètres de synthèse, pouvant agir sur le processus de recouvrement des particules de Pt déposées sur TiO₂ par le Cu₂O, ont été étudiés : la température, la quantité d'agent sacrificiel, et le flux photonique.

3 Matériaux et composés employés pour les préparations

3.1 Photocatalyseur Pt/TiO₂

Afin de réduire les degrés de liberté des systèmes, un TiO₂ commercial (Aeroxide[®] P25), commercialisé par Evonik Degussa et distribué par Sigma-Aldrich, a été utilisé en tant que SC1. Ses principales caractéristiques physico-chimiques et structurales sont listées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Principales caractéristiques physico-chimiques et structurales de TiO₂ P25

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Composition cristallographique (pds%)	Taille moyenne des cristallites (nm)	Pureté (pds%)	Impuretés détectées	PZC	Bandgap (eV)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
79,87	Anatase : 73 - 85 Rutile : 14 - 17	21 (mesurée en MET)	99,5	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , HCl	3,5 - 4,5	3,0 - 3,2	50 ± 15

La structure cristalline de TiO₂ est constituée d'enchaînement d'octaèdres TiO₆ partageant des arêtes ou des sommets. Les structures obtenues diffèrent notamment par l'assemblage de ces octaèdres entre eux. TiO₂ P25 est constitué de deux phases cristallographiques (anatase et rutile) et peut contenir une phase amorphe (0-13 pds%). Les structures cristallographiques de ces deux phases sont représentées sur la Figure 22. Les octaèdres partagent deux arêtes pour la phase rutile (A.) et quatre pour la phase anatase (B.).

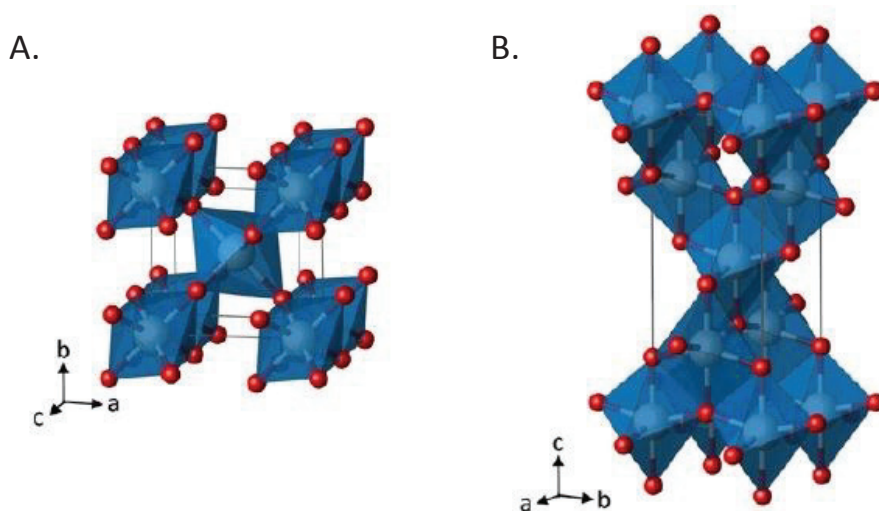


Figure 22 : Structures cristallographiques des phases rutile (A) et anatase (B)²⁹

Le rutile, plus stable thermodynamiquement, possède un bandgap de 3,0 eV. Pour l'anatase, phase métastable, il est de 3,2 eV.

La liste des produits utilisés lors du photodépôt de particules de Pt sur TiO₂ P25 est présentée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Liste des réactifs utilisés pour la synthèse de Pt/TiO₂ par photodéposition

Composé	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (pds%)	Impuretés détectées	Fournisseur
Acide hexachloroplatinique hexahydraté	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	517,92	99,9	Ag, Au, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pd, Rh, Zn	Strem Chemicals
Méthanol	CH ₃ OH	32	99,9	H ₂ O, CH ₃ -CH ₂ -OH, Pb	Carlo Ebra Reagents

Le spectre d'absorption de TiO₂ P25 est présenté sur la Figure 23.

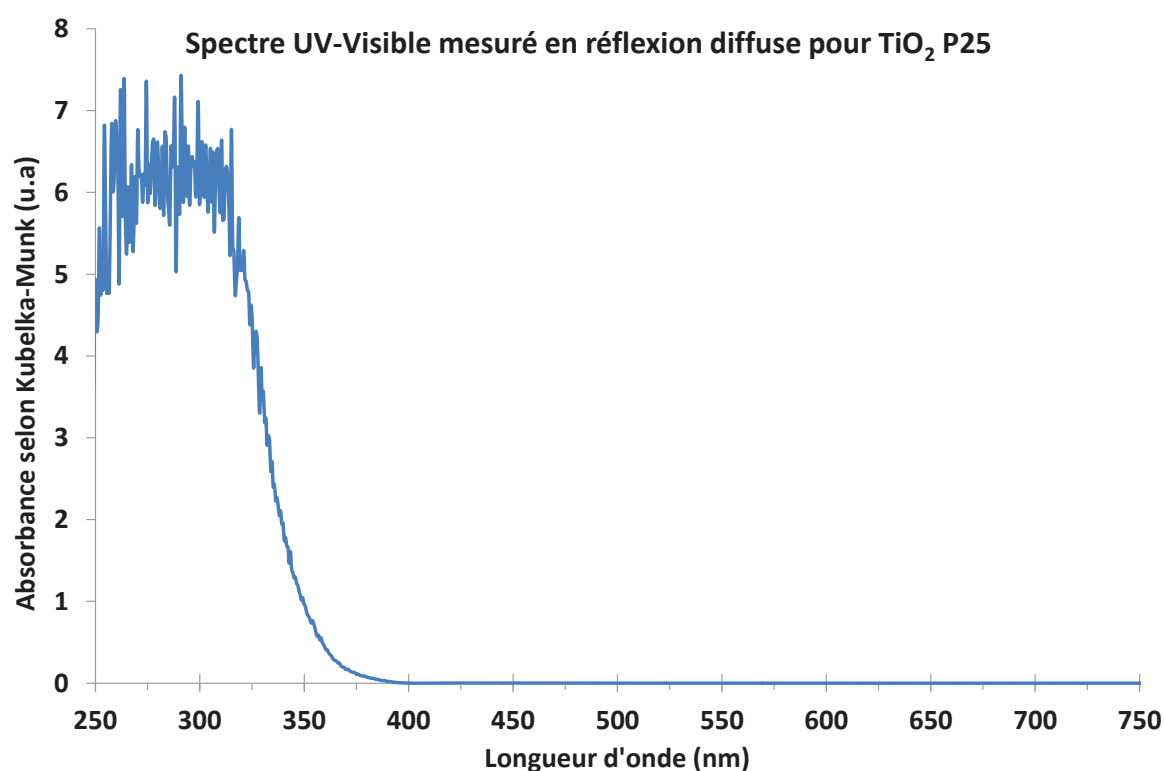


Figure 23 : Spectre d'absorption de TiO₂ P25 mesuré par spectroscopie UV-Visible de réflexion diffuse

D'après ce spectre, l'utilisation d'une lampe à arc de mercure moyenne-pression (450 W) semble approprié pour l'activation du processus de photoréduction du platine à la surface de ce matériau commercial puisqu'elle émet dans les UV (cf. spectre d'émission : Figure 17).

3.2 Photocatalyseur Cu₂O@Pt/TiO₂

Après l'obtention d'une poudre Pt/TiO₂, des ions Cu²⁺ sont utilisés pour recouvrir les particules de Pt de surface par l'oxyde cuivreux Cu₂O après réduction. Les principales caractéristiques des réactifs nécessaires pour réaliser cette étape de synthèse sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Liste des réactifs utilisés pour la photoréduction de Cu₂O sur Pt/TiO₂

Composé	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (pds%)	Impuretés détectées	Fournisseur
Nitrate de cuivre(II) tihydraté	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	241,6	99-104	Cl, S, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn	Sigma - Aldrich
2-Propanol	CH ₃ -CH(OH)-CH ₃	60,1	99,9	Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Zn	Fluka Analyticals

Comme expliqué précédemment, le choix de l'agent sacrificiel isopropanol va permettre de suivre le recouvrement des particules de Pt par l'oxyde cuivreux et donc de tenter de déterminer les paramètres de synthèse optimaux. Les conclusions de cette étude conduiront ensuite à la synthèse de catalyseurs en quantité plus importante pour la phase de test photocatalytique de réduction de CO₂ de préférence en phase gazeuse.

Synthèse et suivi in situ de la préparation des solides composites - Résultats

Suite à l'analyse de la littérature sur la conversion photocatalytique du CO_2 et plus généralement des réactions photocatalysées, une stratégie de synthèse de matériaux photocatalytiques a été définie.

Cette stratégie, inspirée du schéma en Z de la photosynthèse naturelle, consiste donc à préparer des solides constitués d'hétérojonctions multiples entre un semiconducteur « anode » siège de l'oxydation, un métal puis d'un second semiconducteur « cathode ». On désigne ces systèmes SC2@M/SC1 (avec SC2 « cathode » et SC1 « anode »). Il est attendu que ce type de solide présente une efficacité améliorée par une meilleure séparation des charges photogénérées d'une part, ainsi que la possibilité d'atteindre des potentiels redox élevés sans nécessairement n'absorber que des longueurs d'onde très énergétiques d'autre part (absorption dissociée de 2 photons moins énergétiques au lieu d'un seul).

Ainsi, des familles de matériaux ont été sélectionnées sur la base des propriétés des SC1, M et SC2. Le choix des semiconducteurs « cathodiques » (SC2) s'est porté sur les oxydes Cu_2O , Ce_2O_3 et In_2O_3 notamment puisqu'ils possèdent un niveau de bande de conduction induisant la présence d'électrons plus réducteurs que les couples redox mis en jeu dans lesquels CO_2 est impliqué. Le choix des semiconducteurs « anodiques » (SC1) a été le suivant : TiO_2 , ZnO , WO_3 , notamment en raison de leur niveau de bande de valence permettant la formation de trous suffisamment oxydants pour réaliser l'oxydation de l'eau en dioxygène. Enfin, le métal sélectionné est le platine. Les méthodes de préparation de support M/SC1 et celles de dépôt sélectif du SC2 sur le métal du support ont été présentées dans la partie précédente.

Les premiers essais de synthèse réalisés au laboratoire concernent le matériau $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$. Une étude des processus s'effectuant lors du dépôt de Cu_2O sur Pt/TiO_2 a été réalisée afin de proposer un modèle cinétique adéquat. L'influence des différents paramètres de synthèse que sont la quantité d'agent sacrificiel, la température et le flux photonique a été étudiée dans ce chapitre.

I Synthèse du solide Pt/TiO₂

L'étape initiale correspond à la préparation de Pt/TiO₂. Le TiO₂ P25 est un solide très étudié dans la littérature, ce qui pourrait nous permettre de disposer de certains éléments de comparaison.

Concernant le métal platine, c'est par photodéposition qu'il a été déposé en surface du semiconducteur TiO₂. En effet, le métal étant sensé participer au transport de charges des solides entre SC1 et SC2, il semblait pertinent d'utiliser une méthode où le Pt se déposerait déjà sur les zones d'accumulation des électrons en surface de TiO₂. Ainsi, dans le réacteur (Figure 16), ont été introduits : 7,0 g de TiO₂, 900 ml d'H₂O UP et enfin 12,5 ml de méthanol utilisé comme agent sacrificiel. A l'aide d'un pousse-seringue, 50 ml de la solution de précurseur métallique adéquate pour atteindre la teneur massique recherchée a été ajoutée progressivement avec un débit 0,42 ml.min⁻¹.

Les équations mises en jeu lors du photodépôt des nanoparticules de Pt à la surface de TiO₂ sont présentées sur la Figure 24.

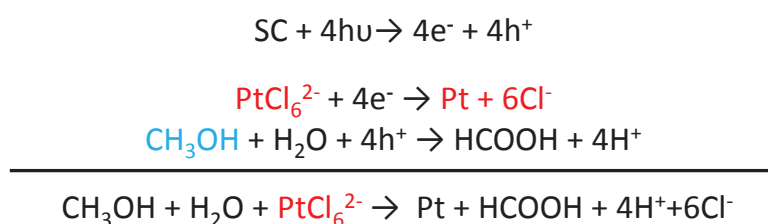


Figure 24 : Equations mises en jeu lors de la photodéposition de Pt à la surface de TiO₂

A l'aide de cette méthode, différentes quantités de Pt ont été déposées sur TiO₂ P25 : 1, 2, 3, 4 pds%. Les concentrations des solutions de précurseur H₂PtCl₆, 6H₂O adéquates sont présentées dans le Tableau 8. L'obtention de lots de 7 g de Pt/TiO₂ permet d'obtenir suffisamment de solide pour étudier et caractériser le dépôt sélectif de Cu₂O sur un support identique, plutôt que de devoir procéder à la synthèse de plusieurs lots de solides. L'étude paramétrique de la synthèse a été réalisée sur le lot 1%Pt/TiO₂. Les autres lots ont été utilisés pour la synthèse des composites destinés à l'évaluation photocatalytique du système.

Tableau 8 : Concentration des solutions de précurseur en fonction de la quantité de Pt visée

Quantité finale de Pt désirée (pds%)	1	2	3	4
Concentration de la solution de précurseur (g.L ⁻¹)	3,73	7,46	11,19	14,92

Le chapitre III portera sur la caractérisation fine de ces différents échantillons de Pt/TiO₂ (FX, XPS, MET...). Il est néanmoins nécessaire de connaître la taille moyenne des particules de Pt déposées à la surface de TiO₂ afin de calculer la dispersion du métal, grandeur nécessaire pour l'étude du recouvrement de celui-ci par le SC2.

D'après les clichés de MET (Figure 25), la taille moyenne des particules sphériques de Pt du lot 1%Pt/TiO₂ utilisé pour l'étude du dépôt de Cu₂O sur ces dernières est de $3,2 \pm 1,1$ nm.

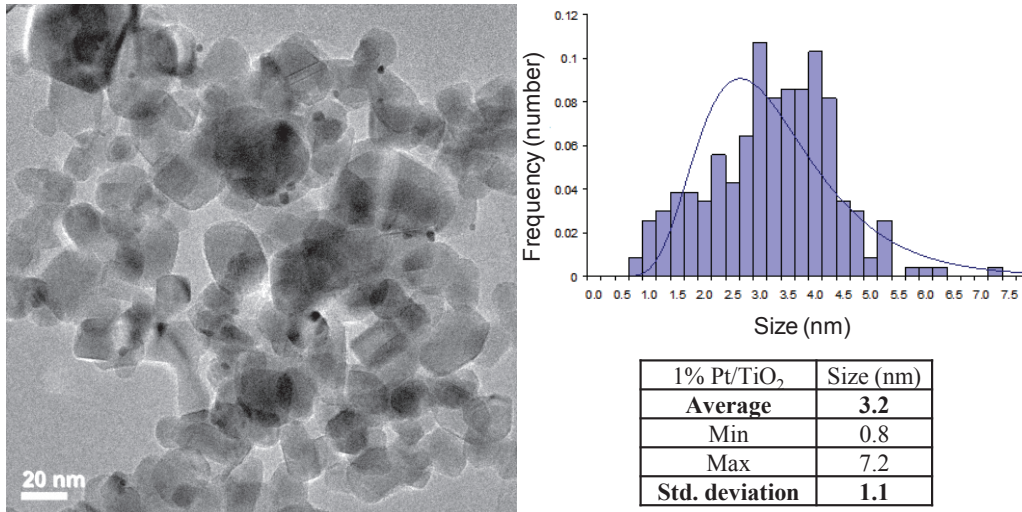


Figure 25 : Exemple de cliché MET et distribution de taille des particules de Pt sur 1% Pt/TiO₂

En considérant des particules sphériques, l'aire métallique se calcule comme suit :

$$S = \frac{6}{\phi \cdot \varphi} = 87,41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Avec ϕ le diamètre des particules en m et φ la masse volumique du Pt ($21,45 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le nombre d'atomes de Pt de surface par gramme de métal se calcule de la façon suivante :

$$Ns_{Pt} = S \cdot \sigma_{Pt} = 1.56 \cdot 10^{21} \text{ atomes} \cdot \text{g}^{-1}$$

Avec σ_{Pt} le nombre moyen d'atomes de Pt par m² égal à $1,79 \cdot 10^{19} \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-2}$ (calculé à partir de la masse volumique du platine égale à $21,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, de sa masse molaire égale à $195,084 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de son rayon atomique du égal à 135 pm).

Enfin, la dispersion du lot 1%Pt/TiO₂ se calcule comme suit :

$$D_{1\%Pt} = \frac{Ns_{Pt}}{Nt_{Pt1\%}} \cdot 100 = 50\%$$

Avec $Nt_{Pt1\%}$ le nombre total d'atomes de Pt pour le lot 1%Pt/TiO₂ ($3,09 \cdot 10^{21} \text{ atomes} \cdot \text{g}^{-1}$).

Disposant du solide M/SC1 recherché et connaissant la dispersion du Pt, la suite du document porte sur l'étude du processus de recouvrement sélectif des particules de Pt par Cu₂O.

II Synthèse du solide composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

La technique de dépôt par photoréduction consiste à déposer sur Pt/TiO_2 un oxyde métallique de d.o. δ^+ insoluble dans les conditions de synthèse par la réduction photoassistée d'un précurseur du métal de d.o. $(\delta+1)^+$ sous forme cationique soluble en solution dans ces mêmes conditions. Ce principe, appliqué à la synthèse du composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, est résumé schématiquement par la Figure 26.

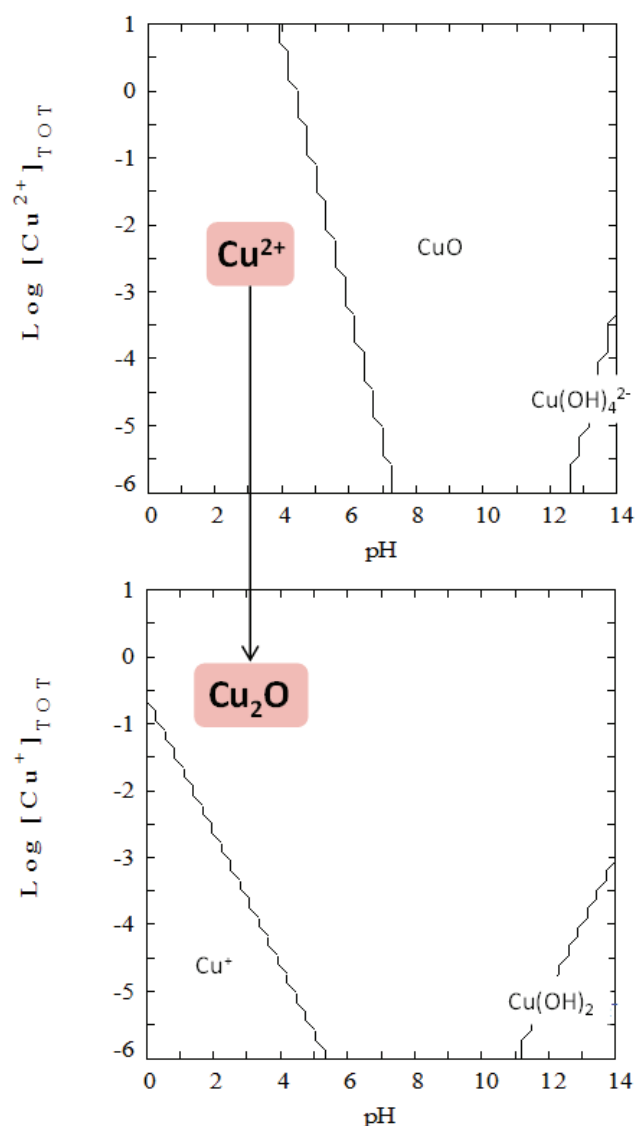


Figure 26 : Principe de base de la technique choisie pour le dépôt de Cu_2O sur Pt/TiO_2 expliqué grâce aux diagrammes de prédominance des espèces à base de Cu^{2+} et Cu^+ (logiciel Freeware Medusa)

1 Etude du mécanisme de recouvrement sélectif

Le dépôt du semiconducteur Cu_2O sélectivement en surface des particules de Pt du support a été étudié par la méthode de photodéposition suivie au cours du temps par déshydrogénation de l'agent sacrificiel isopropanol. Comme expliqué précédemment, la production d' H_2 issue de la réaction de déshydrogénation de l'alcool, jouant le rôle d'agent sacrificiel, peut être un indicateur du recouvrement des sites métalliques (HER) par l'oxyde cuivreux. L'étude de certains des paramètres influençant le recouvrement a été réalisé sur le support 1%Pt/ TiO_2 .

Dans un premier temps, il est nécessaire de calculer la teneur en Cu élémentaire nécessaire pour recouvrir toutes les particules de Pt à la surface de l'échantillon 1% Pt/ TiO_2 .

Le modèle géométrique, présenté sur la Figure 27, est alors utilisé :

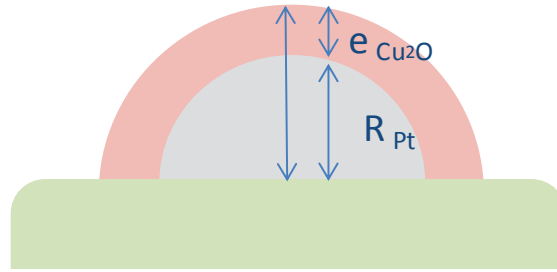


Figure 27 : Modèle géométrique choisi pour le calcul de la teneur en Cu nécessaire pour recouvrir toutes les particules de Pt

Le volume d'une demi-particule de Pt sphérique de diamètre 3,2 nm est :

$$V_{particule\ Pt} = \frac{2}{3}\pi \cdot (1,6 \cdot 10^{-9})^3 = 8,58 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$

La masse d'une particule de Pt métallique, ayant une densité de $21,46 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ³⁰, est alors :

$$m_{particule\ Pt} = 1,84 \cdot 10^{-19} \text{ g}$$

Le nombre total de particules de Pt par gramme de TiO_2 pour l'échantillon 1% Pt/ TiO_2 est :

$$N_{particules\ Pt} = \frac{0,01}{m_{particule\ Pt}} = 5,43 \cdot 10^{16} \text{ particules de Pt/g de TiO}_2$$

Ensuite, il est nécessaire de calculer le volume de la demi-sphère de Cu_2O -Pt. Si on prend une épaisseur de la couche de Cu_2O de 2 nm, on obtient :

$$V_{demi-sphère\ Pt + Cu_2O} = \frac{2}{3}\pi \cdot (3,6 \cdot 10^{-9})^3 = 9,77 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

Le volume de la couche de Cu_2O recouvrant une particule de Pt est alors :

$$V_{couche\ Cu_2O} = V_{demi-sphère\ Pt + Cu_2O} - V_{particule\ Pt} = 8,91 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

La masse de Cu_2O , de densité $6,00 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ³¹, déposée sur une particule de Pt est alors :

$$m_{couche\ Cu_2O} = 5,34 \cdot 10^{-19} \text{ g/particule de Pt}$$

La masse de Cu_2O nécessaire pour recouvrir toutes les particules de Pt sur 1%Pt/ TiO_2 est :

$$m_{\text{tot Cu}_2\text{O}} = m_{\text{couche Cu}_2\text{O}} \times N_{\text{particules Pt}} = 0,029 \text{ g/g de TiO}_2$$

Soit 0,025 g de Cu élémentaire/g de TiO_2 , soit une teneur en Cu de 2,5 pds%.

La teneur en Cu élémentaire varie en fonction de l'épaisseur de la couche selon l'équation :

$$\% \text{Cu} = 0,0833 \cdot e_{\text{Cu}_2\text{O}}^3 + 0,2012 \cdot e_{\text{Cu}_2\text{O}}^2 + 0,5131 \cdot e_{\text{Cu}_2\text{O}} + 0,0002$$

La Figure 28 représente la variation de la teneur en Cu en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu_2O sur l'échantillon 1% Pt/ TiO_2 .

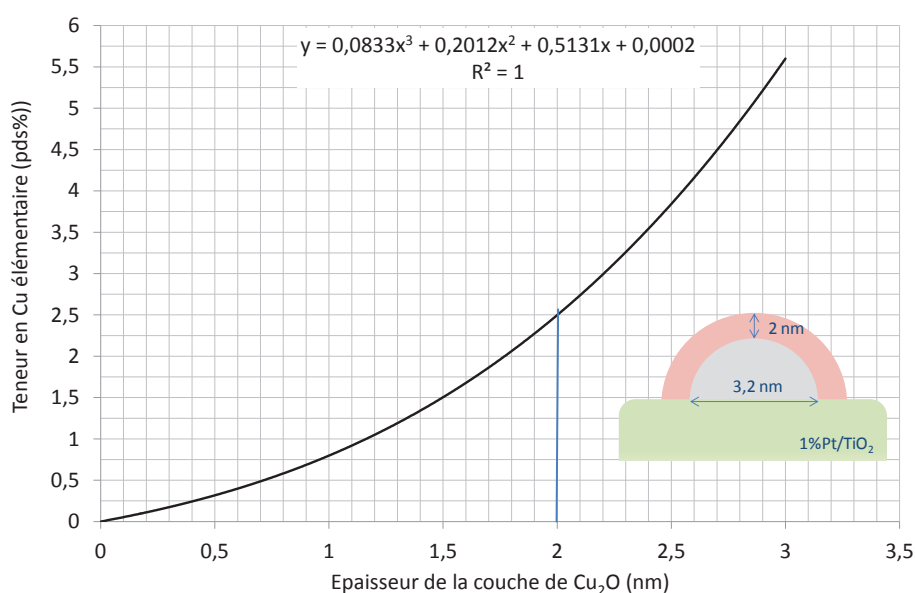


Figure 28 : Teneur en Cu en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu_2O pour 1%Pt/ TiO_2

Les solides hybrides synthétisés par cette méthode doivent, au minimum, contenir du cuivre à hauteur de 2,5 % pds sur le 1%Pt/ TiO_2 , afin de recouvrir la totalité de la surface de Pt par une couche de Cu_2O de 2 nm d'épaisseur.

Pour ce faire, une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a été préparée en dissolvant 0,1254 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 50 ml d'un mélange 50/50 isopropanol/ H_2O , soit une concentration en Cu de 10,4 mmol/L. Pour chaque synthèse, 7,5 ml de cette solution sont ajoutés de façon progressive jusqu'à obtenir la quantité visée de Cu.

Dans le réacteur (Figure 18), ont été introduits : 0,20 g du support 1%Pt/ TiO_2 , 25 ml d' H_2O UP et enfin 25 ml d'isopropanol. Le système est purgé sous un flux d'argon dans l'obscurité (100 ml/min) durant 2 h. Le réacteur semi ouvert est thermostaté à 25°C tout au long de la synthèse.

Le flux d'argon est ensuite ajusté à 30 ml/min et l'irradiation du mélange réactionnel démarre (intensité lumineuse d'environ 5 mW/cm^2 à 365 nm).

La Figure 29 représente l'évolution de la production d'H₂ au cours des injections successives de solution de nitrate de cuivre dans le réacteur contenant le solide 1%Pt/TiO₂.

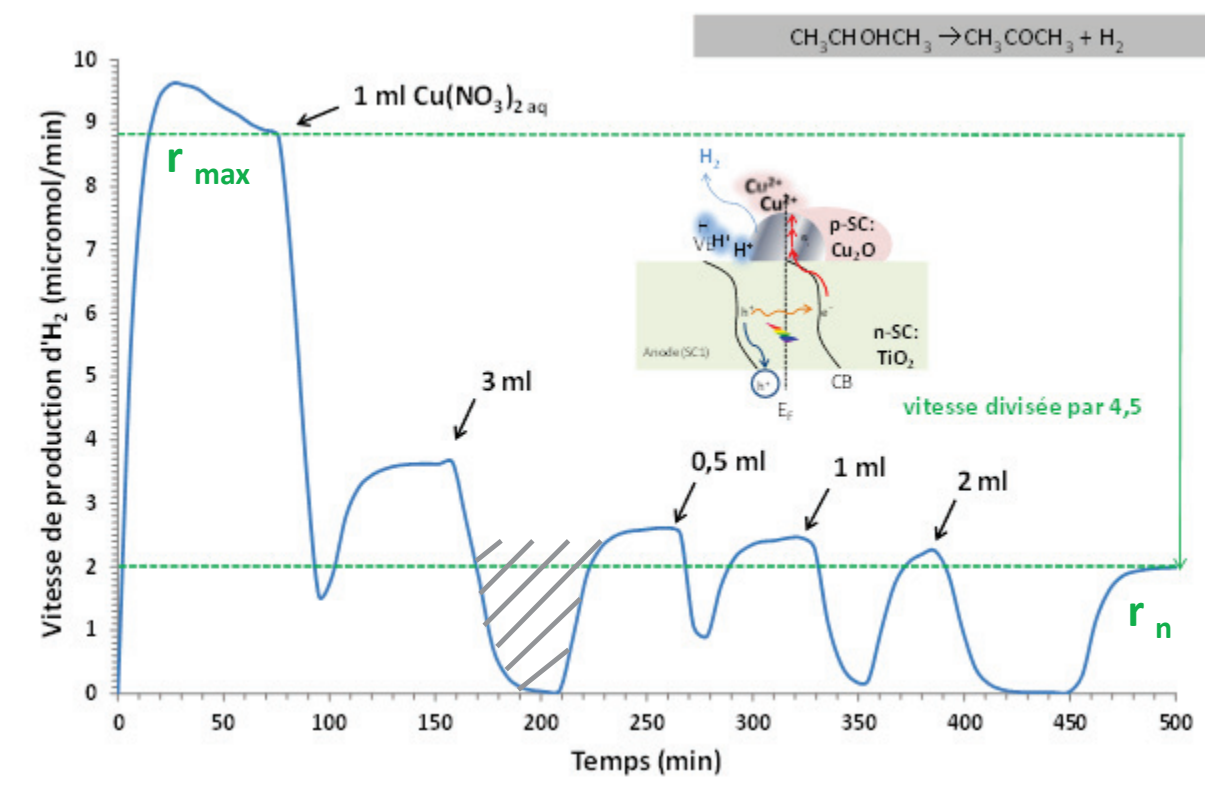


Figure 29 : Concentration en H₂ détectée tout au long de la photoréduction de Cu²⁺ sur 1%Pt/TiO₂ dans le ciel du réacteur (les flèches représentent les différentes injections de Cu²⁺)

Après remplissage du ciel du réacteur, l'état stationnaire est atteint et la production d'H₂ atteint un palier. Celui-ci correspond, par hypothèse, à la réactivité des atomes Pt à la surface de TiO₂ pour l'échantillon 1%Pt/TiO₂. Puis, 10,25 μmol de Cu²⁺, soit 1 ml de la solution préparée, sont injectées. La production d'H₂ chute brusquement puis augmente à nouveau pour atteindre un nouveau palier plus bas que le premier. On injecte alors 3 ml de solution de Cu²⁺, soit 30,75 μmol. Le même phénomène se produit et ainsi de suite pour l'injection de 0,5 ml puis 1ml et enfin 2 ml.

Les équations mises en jeu lors de la photoréduction de Cu²⁺ à la surface de Pt/TiO₂ sont présentées sur la Figure 30.

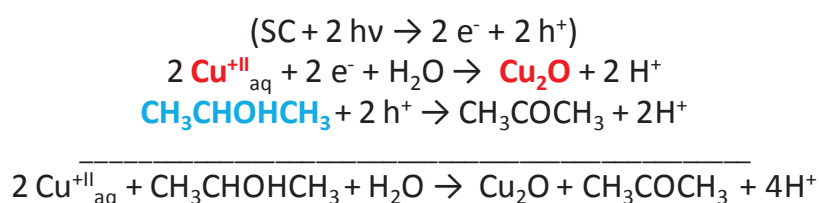


Figure 30 : Equations mise en jeu lors de la photoréduction de Cu²⁺ à la surface de Pt/TiO₂

Après arrêt de l'irradiation, la poudre est récupérée par centrifugation et lavée à deux reprises avec de l'H₂O UP. Elle est ensuite séchée dans une étuve à 70°C durant 24 h.

La production d'H₂ étant divisée par 4,5 après de dernier ajout de cuivre (II), il semblerait que 77% des atomes de Pt (qui correspond au taux de recouvrement θ) de surface soient recouverts par un composé à base de Cu. Il est possible de relier le rapport des vitesses de production d'H₂ (r_n/r_{\max}) au taux de recouvrement θ du Pt par l'oxyde de cuivre : $\theta = 1 - (r_n/r_{\max})$. Le tracé de ce recouvrement en fonction du ratio molaire Cu_{cumulé} / Pt_{de surface} est représenté sur la Figure 31. Il apparaît que ce recouvrement dépend du ratio molaire Cu_{cumulé} / Pt_{de surface}, et qu'il augmente jusqu'à environ 0,8 pour un ratio d'environ 23.

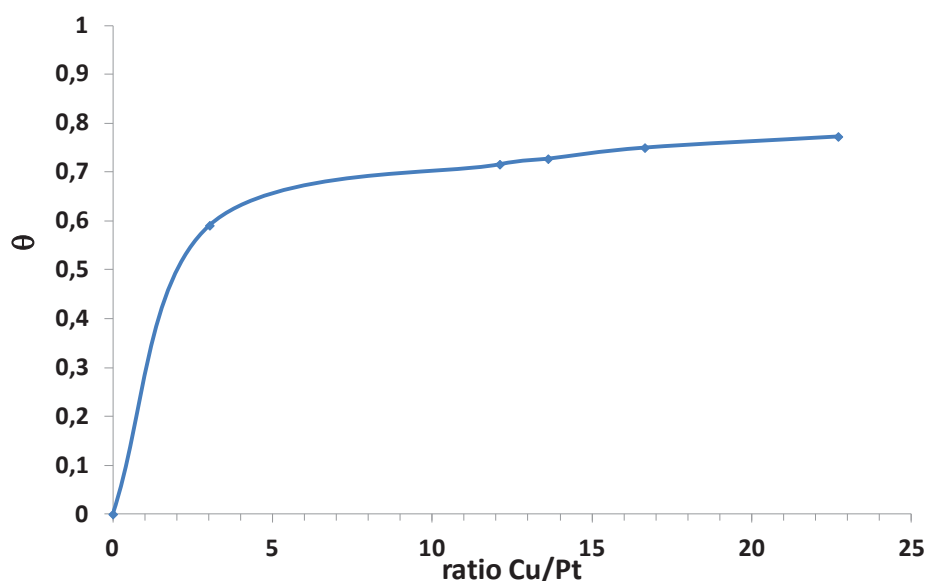


Figure 31 : Tracé du recouvrement du Pt par une couche à base de cuivre calculé en fonction du ratio molaire Cu_{cumulé} / Pt_{de surface}

Un modèle cinétique a été proposé afin de mieux comprendre le mécanisme de dépôt de Cu₂O sur les particules de Pt à la surface de TiO₂ et comprendre particulièrement les fluctuations observées en production d'H₂ lors des différents ajouts de solution de précurseur de cuivre.

2 Modèle cinétique de déshydrogénation d'isopropanol

Sur la Figure 29, une chute brusque de la production d'H₂ apparaît aussitôt après chaque injection de Cu²⁺. Cette production remonte ensuite jusqu'à atteindre un palier plus bas que le précédent. Si on trace l'aire des « puits » observés sur le graphique en fonction de la quantité de cuivre injectée juste avant la formation de chaque « puits », on obtient la Figure 32.

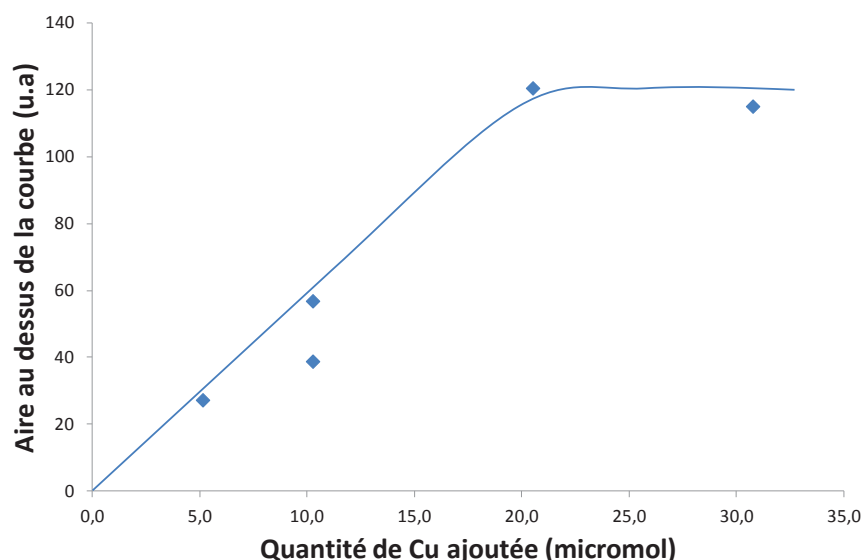


Figure 32 : Tracé de l'aire du « puits » observé sur la Figure 29 en fonction de la quantité de cuivre ajoutée

D'après la Figure 32, il existerait alors un processus, proportionnel à la quantité de Cu ajoutée, qui consommerait un flux d'électrons pendant une durée précise. Après la réalisation de ce processus, cette partie du flux électronique serait alors à nouveau disponible. Il semblerait que le « puits » (hachuré sur la Figure 29) observé trouve son origine dans le processus de photoréduction du Cu^{2+} en Cu^+ .

Nous supposons que deux réactions entrent en compétition lors du processus de dépôt de l'oxyde cuivreux sur les particules de Pt déposées à la surface de TiO_2 , à savoir la déhydrogénation de l'isopropanol et la réduction des ions cuivre (II) comme présenté sur la Figure 33. Le Pt recouvert par le cuivre est représenté formellement par $[\text{Pt-Cu}]^+$. Les électrons sont consommés soit par l'étape 1 soit par l'étape 4.

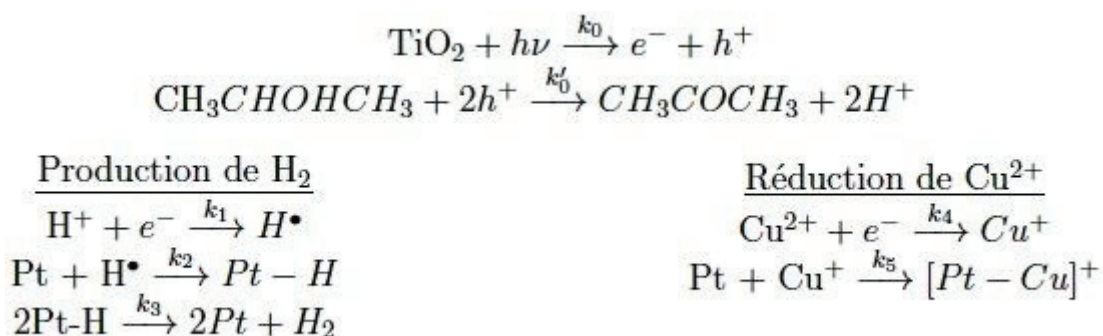


Figure 33 : Différentes réactions mises en jeu lors du processus de photoréduction de Cu^{2+}

La variation de la concentration en électrons peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d[e^-]}{dt} = k_0\Phi - k_1[e^-][H^+] - k_4[e^-][Cu^{2+}]$$

En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires $\frac{d[e^-]}{dt} = 0$, on obtient :

$$[e^-] = \frac{k_0\Phi}{k_1[H^+] + k_4[Cu^{2+}]}$$

avec Φ le rendement quantique et k_i les constantes de vitesses des étapes réactionnelles de la Figure 33.

La variation de la concentration en Cu^{2+} s'écrit comme suit :

$$\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = -k_4[e^-][Cu^{2+}]$$

En posant $K_4 = k_4[e^-]$, la variation de la concentration en Cu^{2+} au cours du temps s'écrit :
 $[Cu^{2+}] = [Cu^{2+}]_0 e^{-K_4 t}$

La variation de la concentration en H_2 s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_3[Pt - H]^2$$

La variation de la concentration en hydrogène adsorbé sur le platine peut s'écrire comme suit :

$$\frac{d[Pt - H]}{dt} = k_2[H\cdot](1 - \Theta) - 2k_3[Pt - H]^2$$

Enfin, la variation de la concentration en platine libre s'écrit :

$$\frac{d[Pt]}{dt} = 2k_3[Pt - H]^2 - k_2[H\cdot](1 - \Theta) - k_4[Pt][Cu^+]$$

Si on suppose que l'étape limitante est l'étape 1, on obtient :

$$r_{H_2} = \frac{d[H_2]}{dt} = k_1[H^+][e^-] = \frac{k_0 k_1 \Phi [H^+]}{k_1[H^+] + k_4[Cu^{2+}]_0 e^{-K_4 t}}$$

La concentration en Pt de surface s'écrit formellement :

$$[Pt]_{surf} = [Pt] + [Pt - H] + [Pt - Cu].$$

En manipulant cette équation, on obtient :

$$\frac{[Pt]}{[Pt]_{surf} - [Pt - Cu]} = 1 - \frac{[Pt - H]}{[Pt]_{surf} - [Pt - Cu]}$$

La production d'H₂ étant également dépendante de la concentration en Pt de surface non recouvert, on peut enfin écrire :

$$r_{H_2} = \frac{k_0 k_1 \Phi [H^+]}{k_1 [H^+] + k_4 [Cu^{2+}]_0 e^{-K_4 t}} X \left(1 - \frac{[Pt - Cu]}{[Pt]_{surf}^{tot}} \right)$$

$$= \frac{k_0 k_1 \Phi [H^+]}{k_1 [H^+] + k_4 [Cu^{2+}]_0 e^{-K_4 t}} X \left(1 - \frac{[Cu^{2+}]_0 (1 - e^{-K_4 t})}{[Pt]_{surf}^{tot}} \right)$$

Il est alors possible de tracer la vitesse de production d'H₂ en fonction du temps comme présenté sur la Figure 34. Tous les paramètres sont relatifs à k₀=1.

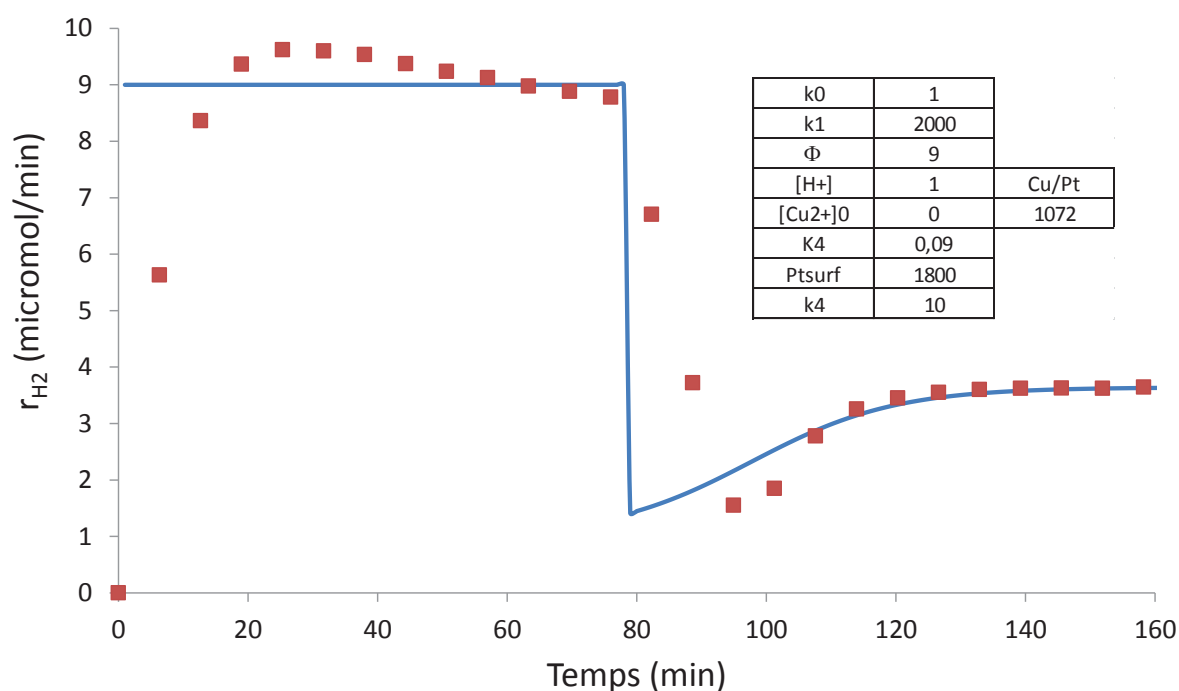


Figure 34 : Vitesse de production d'H₂ en fonction du temps selon le modèle cinétique établi (en bleu) et pour l'expérience (en rouge). Les paramètres choisis sont présentés dans le tableau joint (la rupture à t=75 min correspond à l'ajout d'une quantité de solution de précurseur de Cu,

Un léger décalage entre le modèle et l'expérience est observé. En effet, ce modèle ne tient pas compte du phénomène d'établissement de l'état stationnaire. De plus, il a été considéré que la réduction des ions Cu²⁺ se fait en phase homogène. Or, les ions se déposent sélectivement à la surface du platine en raison de l'attraction électrostatique exercée par ce dernier qui constitue un réservoir d'électrons. Enfin, l'eau a été considérée comme une espèce spectatrice.

Cependant, l'eau intervient dans le mécanisme de consommation des trous pour former des radicaux hydroxydes et des protons qui peuvent potentiellement se réduire en H_2 à la surface du platine. Ces radicaux HO° peuvent oxyder l'isopropanol en acétone et en eau.

Le suivi de la réaction de déshydrogénation photocatalytique de l'isopropanol au cours de la synthèse permet de rendre compte d'un recouvrement d'une partie de la surface métallique par un composé à base de cuivre. Plus la quantité de Cu^{2+} injectée est importante, plus la production d' H_2 , donc la surface métallique nue sur TiO_2 , est faible. Un équilibre semble atteint au-delà d'un ratio $Cu_{\text{cumulé}} / Pt_{\text{de surface}}$ égal à 20. En effet, le recouvrement atteint un palier de 80%.

Néanmoins, il est possible que de nouveaux sites HER (autres que les particules de Pt) aient été créés lors du dépôt de Cu_2O . De plus, l'hypothèse de départ considère uniquement les particules de Pt comme sites HER et ne prend donc pas en compte la potentielle existence d'autres sites de recombinaison des atomes d'hydrogène présents en surface de TiO_2 P25 nu.

La Figure 35 révèle l'existence de ces autres sites HER présents avant et/ou après le dépôt de Cu_2O . Le graphique représente la vitesse de production d' H_2 issue de la réaction parasite de déshydrogénation de l'agent sacrificiel et enregistrée au cours du dépôt de Cu_2O sur TiO_2 P25 seul.

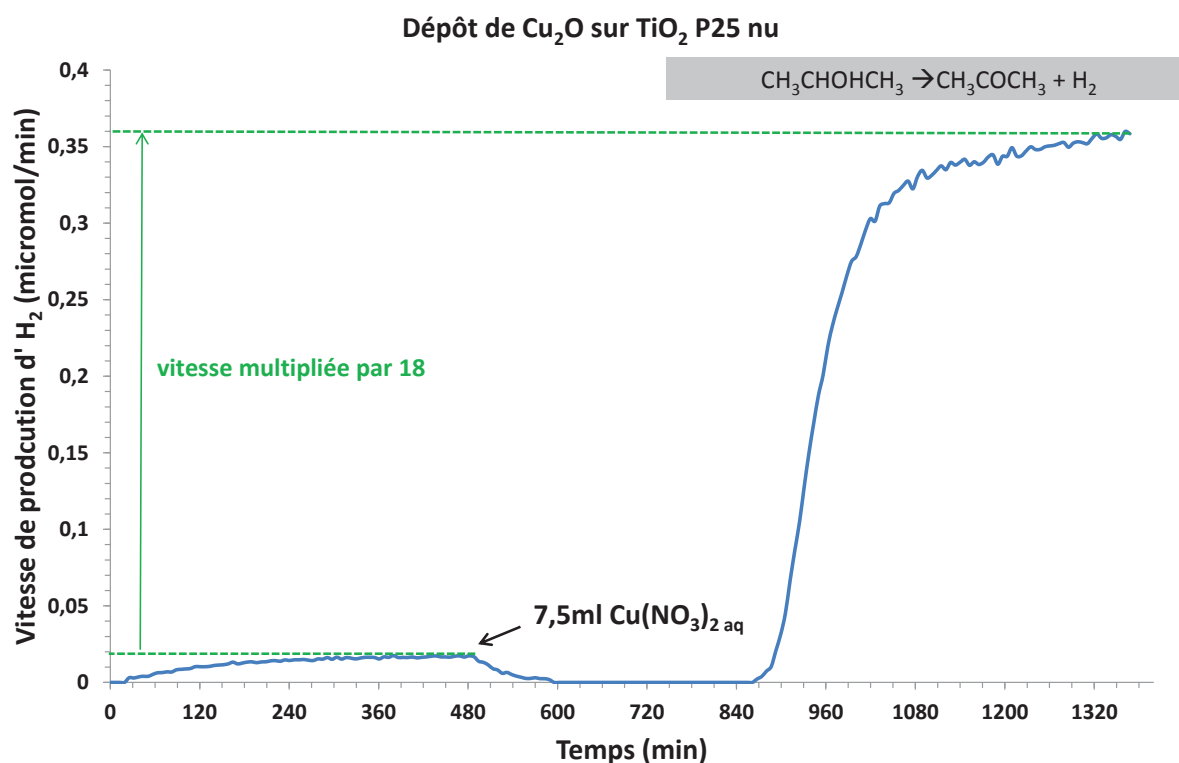


Figure 35 : Concentration en H_2 détectée au long de la photoréduction de Cu^{2+} sur TiO_2 P25

Plusieurs constatations peuvent être faites. D'une part, TiO_2 P25 possède bien des sites HER car il est capable de produire de l' H_2 seul (avant l'injection de Cu^{2+}). D'autre part, l'ajout de précurseur de cuivre provoque une importante augmentation de la production d' H_2 qui pourrait suggérer la création de nouveaux sites HER. En effet, celle-ci est multipliée par 6. En comparant la vitesse de production d' H_2 initiale de 1%Pt/ TiO_2 et celle observée après dépôt de cuivre sur le support TiO_2 P25 seul, il est possible d'estimer le gain en sites HER provenant de Cu_2O (ou Cu^0) à la surface. Ce gain est de 4% c'est-à-dire que lors du recouvrement de 80% des sites de HER_{Pt} , 4% de sites HER_{Cu} seraient créés. Ceci peut expliquer la stagnation du recouvrement. Néanmoins, d'autres hypothèses peuvent être formulées afin d'expliquer cette augmentation de la vitesse de production d' H_2 : 1) la création d'un mixte $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ permettant une meilleure séparation des charges et 2) l'apparition d'un semiconducteur à base de cuivre possédant un potentiel plus adéquat pour réaliser la réaction parasite. La caractérisation fine des matériaux composites, présentée dans le chapitre III, aidera à la compréhension de ce mécanisme notamment l'étude du processus en spectroscopie d'absorption X in-situ. De plus, des caractérisations supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer et d'identifier la nature du composé à base de cuivre. Néanmoins, les résultats des dosage du cuivre, présentés dans le chapitre II, ont permis de confirmer le caractère indispensable de la lumière et le bénéfice apportée par la présence de l'agent sacrificiel en termes de cinétique de dépôt. En effet, le matériau préparé à l'obscurité ne comporte que 0,25 pds% de cuivre au lieu de 2,5 pds %. De plus, lorsque le composite est synthétisé en l'absence d'isopropanol, l'agent sacrificiel qu'est l'eau ne permet que de déposer 0,62 pds % de Cu. La suite de l'étude porte sur l'amélioration du recouvrement par modulation de différents paramètres comme la quantité d'agent sacrificiel, la température et le flux photonique.

3 Etude de l'influence des paramètres de synthèse

3.1 Influence de la quantité d'isopropanol

Lors de l'étude du processus de recouvrement des particules de Pt par l'oxyde de cuivre, une stagnation du taux de recouvrement à 80% a été observée. Dans le mode opératoire initial, la fraction volumique d'agent sacrificiel a été choisie arbitrairement à 50 vol%. Dans cette partie de l'étude, seule la quantité d'agent sacrificiel a été modifiée afin d'étudier son influence quant au taux de recouvrement des particules de Pt. La Figure 36 représente le tracé des recouvrements en fonction du ratio $\text{Cu}_{\text{cumulé}} / \text{Pt}_{\text{de surface}}$ pour différentes fractions volumiques d'isopropanol.

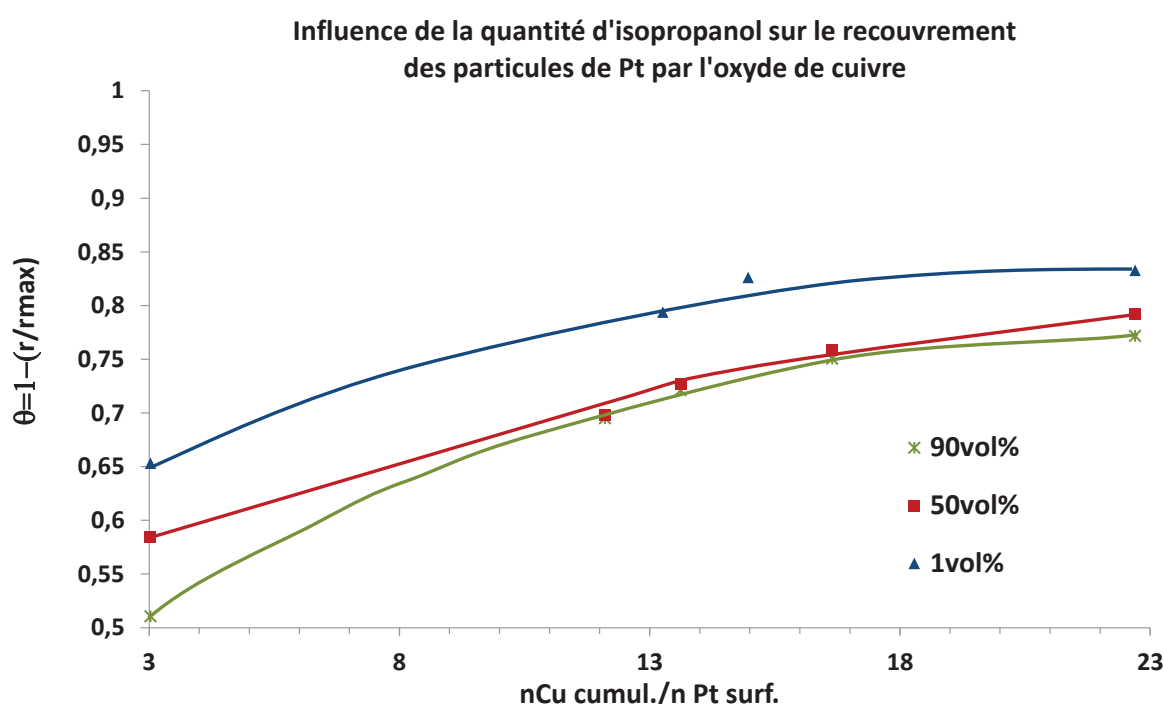


Figure 36 : Recouvrement du Pt par Cu_2O en fonction du ratio $n\text{Cu}_{\text{cumulé}} / n\text{Pt}_{\text{de surface}}$ pour trois concentrations en isopropanol

La courbe bleue correspondant à la synthèse du composite dans un milieu composé de seulement 1 vol% d'isopropanol est au-dessus des courbes rouge et verte correspondant respectivement à des synthèses réalisées dans un milieu composé de 50 vol% et 90vol% d'isopropanol. Il semblerait donc qu'un milieu appauvri en isopropanol favorise légèrement le recouvrement des particules de Pt par Cu_2O , celui-ci passe de 80% à 83% lorsque l'on divise la quantité d'isopropanol par 50. Ce gain est encore plus notable pour les plus faibles ajouts de cuivre. Et si l'on applique une correction de 4% due à la création de nouveaux sites HER lors du dépôt d'une couche à base de cuivre, le recouvrement passe de 84 à 87%.

Lors du processus de photoréduction de Cu^{2+} sur les particules de Pt, plusieurs réactions sont en compétition comme proposé dans le modèle cinétique précédent. Il existe notamment une compétition entre les protons et les ions Cu^{2+} quant à l'accès aux électrons. Lorsque la quantité d'isopropanol est plus faible, la probabilité pour un proton de rencontrer un atome de Pt chargée en électrons est moins importante. Ainsi, les ions Cu^{2+} en excès par rapport aux protons seraient potentiellement prioritaires pour l'accès aux atomes de Pt. Néanmoins, la présence de cet agent sacrificiel est nécessaire pour consommer les trous photogénérés. A ce stade, il est primordial d'étudier l'effet d'autres paramètres de synthèse afin de maximiser le recouvrement du platine de surface par l'oxyde cuivreux.

3.2 Influence de la température

L'influence de la température du milieu sur le recouvrement du métal par le SC2 a été étudiée. Dans cette partie de l'étude, la température du milieu a été modifiée afin d'étudier son influence quant au taux de recouvrement des particules de Pt. La Figure 37 représente le tracé des recouvrements en fonction du ratio $\text{Cu}_{\text{cumulé}} / \text{Pt}_{\text{de surface}}$ pour différentes températures du milieu réactionnel.

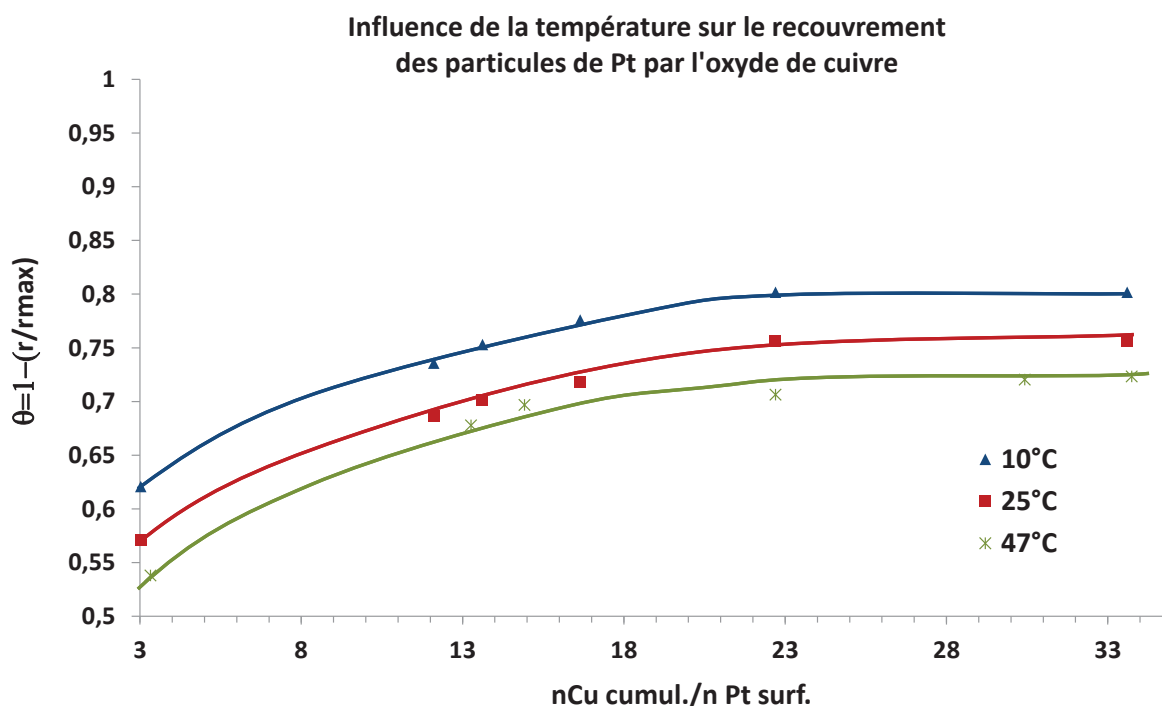


Figure 37 : Recouvrement du Pt par Cu_2O en fonction du ratio $n\text{Cu}_{\text{cumulé}} / n\text{Pt}_{\text{de surface}}$ pour trois températures

La courbe bleue correspondant à la synthèse du composite dans un milieu à 10°C seulement est au-dessus des courbes rouge et verte correspondant respectivement à des synthèses

réalisées dans un milieu à 25°C et 47°C. Il semblerait donc qu'un milieu de synthèse plus froid favorise légèrement le recouvrement des particules de Pt par Cu₂O. Celui-ci passe de 76% à 80% lorsque l'on abaisse la température de 15 degrés et de 72% à 80% lorsque l'on l'abaisse de 37°C.

Un processus photocatalytique n'est pas activé par la température, l'énergie d'activation réelle est nulle^{32,33}. Etant, néanmoins, un cas particulier de la catalyse hétérogène, les processus photocatalytiques sont aussi gouvernés par des phénomènes d'adsorption des réactifs et de désorption des produits. L'énergie d'activation apparente (due aux processus d'adsorption/désorption) est très faible pour des températures comprises entre 20°C et 80 °C. Ainsi, à basses températures, l'activité peut diminuer et l'énergie d'activation apparente augmenter. L'étape limitante du processus est alors la phase de désorption des produits.

Le ralentissement des processus de désorption des produits issus de la déshydrogénation photocatalytiques de l'isopropanol semblerait donc avoir un effet bénéfique sur le processus de recouvrement des particules de Pt par l'oxyde de cuivre. En effet, l'abaissement de la température semble augmenter la sélectivité du processus quant à l'adsorption des ions Cu²⁺ sur les particules de Pt. A noter que la courbe rouge de la Figure 36 et celle de la Figure 37 ne sont pas comparables bien que les synthèses aient été réalisées dans les mêmes conditions de température et de concentration en isopropanol. Les différences observées quant aux recouvrements sont le résultat de l'influence d'un troisième paramètre, le flux photonique. En effet, le vieillissement subi par la lampe provoque une diminution de l'intensité lumineuse avec son utilisation. Afin de s'affranchir de ce paramètre, toutes les courbes comparées sur les mêmes graphiques ont été obtenues pour des synthèses réalisées les unes après les autres (avec une différence de temps d'utilisation de la lampe maximum de 20 h entre chaque synthèse en sachant que la durée de vie du système est estimée à 500 h). Il semble donc primordial d'étudier l'influence du flux de photon sur le taux de recouvrement des particules métalliques par le SC2.

3.3 Influence du flux photonique

Ayant observé un potentiel impact du vieillissement de la lampe sur la reproductibilité des taux de recouvrement, il nous a paru important de rendre compte de l'influence de l'intensité lumineuse sur cette grandeur de façon contrôlée. La Figure 38 représente le tracé des recouvrements en fonction du ratio Cu_{cumulé} / Pt_{de surface} pour deux flux photoniques différents perçus par le milieu de synthèse.

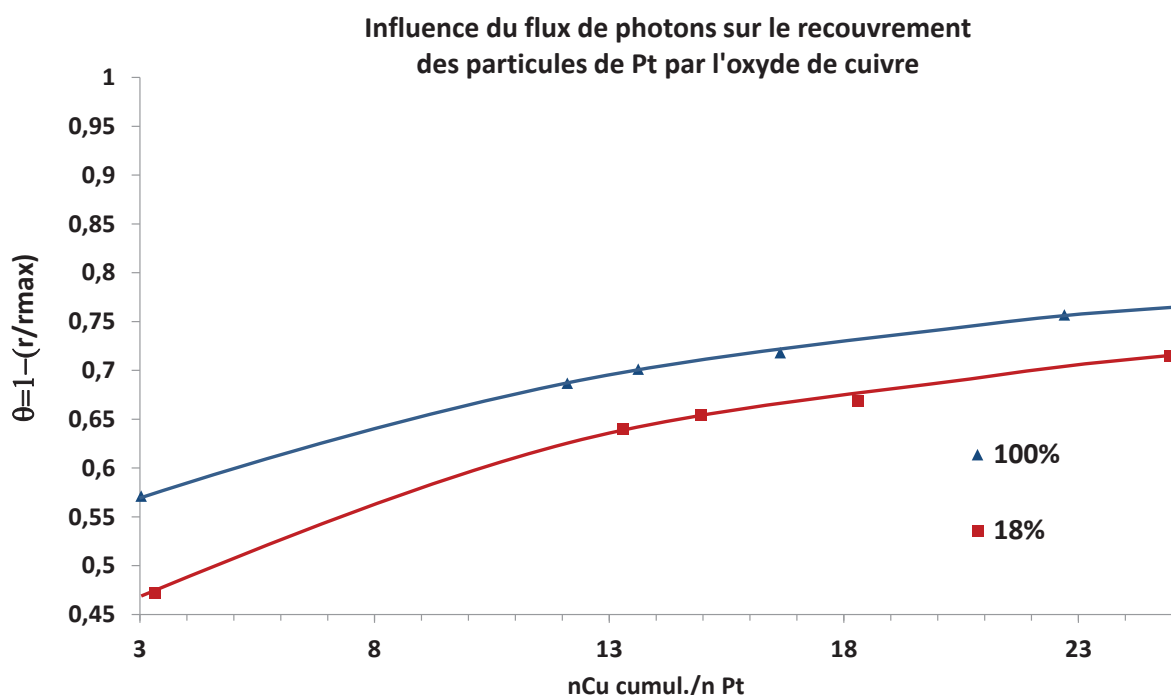


Figure 38 : Tracé du recouvrement du Pt par Cu_2O en fonction du ratio $n\text{Cu}_{\text{cumulé}}/n\text{Pt}_{\text{de surface}}$ pour deux flux photoniques

La courbe bleue correspond à la synthèse du composite réalisée avec une intensité lumineuse de $2,48 \text{ W.cm}^{-2}$ (mesurée pour la raie à 365 nm) que l'on prendra à 100% du flux photonique pouvant être reçu. Elle est au-dessus de la courbe rouge correspondant à une synthèse réalisée avec seulement 18% du flux photonique maximum. Cette étude confirme les observations précédentes et les affirmations énoncées dans la partie bibliographique quant à l'influence du flux photonique sur la vitesse des processus photocatalytiques. Les photons sont des réactifs à part entière.

Les ions Cu^{2+} et les ions H^+ subissent une attraction électrostatique avec les particules de Pt chargées en électrons lors de l'irradiation du mélange. La diminution du nombre de photons incidents va effectivement conduire au ralentissement de tous les processus photocatalytiques prenant place. Néanmoins, les ions cuivriques sont des réactifs initiaux tandis que les protons sont issus d'une réaction photocatalytique. La disponibilité immédiate des ions Cu^{2+} semble jouer en faveur de la sélectivité du système envers les dépôts de Cu_2O lorsque le nombre de photons incidents est limité.

3.4 Conclusions : Paramètres de synthèse optimaux

Le choix de l'agent sacrificiel isopropanol a permis l'étude du mécanisme de dépôt de Cu_2O sur le support 1%Pt/ TiO_2 . En effet, la réaction parasite de déshydrogénation de l'isopropanol est un indicateur du recouvrement des particules de Pt. Celles-ci, en tant que sites HER, sont indispensables à la recombinaison des atomes d'hydrogène issus de cette déshydrogénation. Ainsi, le recouvrement des particules de Pt par l'oxyde cuivreux engendre une diminution de la vitesse de production d' H_2 . Le dépôt de Cu_2O peut néanmoins conduire à la formation de nouveaux sites HER. Une stagnation du taux de recouvrement a été observée, il est donc apparu indispensable d'optimiser les paramètres de synthèse tels que la quantité d'isopropanol, la température et le flux de photons afin de maximiser ce recouvrement. D'après notre étude, le dépôt sélectif de Cu_2O sur les particules de Pt est favorisé dans un milieu pauvre en isopropanol, à basse température et sous irradiation maximale (une lampe plus puissante doit être choisie). Ces constatations ont permis la mise en œuvre à plus grande échelle du procédé de synthèse des matériaux SC2@M/SC et plus particulièrement $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$.

4 Synthèse de $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ à plus grande échelle

La synthèse du composite $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ a été mise en œuvre à plus grande échelle fin de permettre des phases de tests photocatalytiques sans être limité en quantité de catalyseur.

Ainsi, dans le réacteur (Figure 16), ont été introduits : 5,0 g de Pt/ TiO_2 , 950 ml d' H_2O UP et enfin 12,5 ml d'isopropanol soit 1,2% (Tableau 7). A l'aide d'un pousse-seringue, 50 ml de la solution de nitrate de cuivre (Tableau 7) adéquate a été ajoutée progressivement avec un débit $0,12 \text{ ml.min}^{-1}$. L'intensité de la lampe Hanovia (450 W) est de 320 W.m^{-2} soit $0,032 \text{ W.cm}^{-2}$ (mesurée entre 315 et 400 nm). Le système de refroidissement dont nous disposons ne permet pas de réaliser des synthèses en dessous de 19°C .

Le Tableau 9 répertorie les différents catalyseurs $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ ayant été préparés par photoréduction successives. Les noms en gras correspondent aux composites préparés en lots de 5g. Les concentrations des solutions de précurseur $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$ adéquates sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 9 : Liste des différents composites Cu₂O@Pt/TiO₂ préparés

Dénomination des différents composites Cu ₂ O@Pt/TiO ₂ préparés		Quantité de Pt finale désirée (pds%)			
		1%	2%	3%	4%
Quantité de Cu finale désirée (pds%)	2,50%	CU2.5@PT1	CU2.5@PT2	CU2.5@PT3	CU2.5@PT4
	5%			CU5@PT3	
	10%			CU10@PT3	

Tableau 10 : Concentration des solutions de précurseur en fonction de la quantité de Cu visée

Quantité finale de Cu désirée (pds%)	2,5	5	10
Concentration de la solution de précurseur (g.L ⁻¹)	9,52	19,04	38,08

La caractérisation fine de ses matériaux est présentée dans le chapitre suivant. En effet, il est nécessaire de répondre à plusieurs questions : Quelle est la nature du composé déposé en surface des particules de Pt ? Le processus de réduction de Cu^{II} en Cu^I a-t-il bien eu lieu ? Quelles sont les morphologies et les tailles des semi cœur-coquilles espérés ? Quelles sont les propriétés optiques de ces composites ?

Conclusions

Notre étude portant sur l'élaboration de matériaux composites de type cœur-coquille comportant des hétérojonctions SC2-M-SC1, une étude de l'état de l'art de la synthèse de ce type de matériau était nécessaire afin de mettre en place une stratégie. Inspirée des travaux de Domen *et al.*²⁴, la photodéposition successive de Pt et de Cu₂O a été réalisée sur TiO₂. En effet, le composite Cu₂O@Pt/TiO₂ est un photocatalyseur répondant aux exigences de la réduction photocatalytique de CO₂ avec H₂O en termes de potentiels (Figure 3) tout comme les composites Ce₂O₃@Pt/TiO₂ et In₂O₃@Pt/TiO₂.

Le dioxyde de titane ayant été largement étudié dans la littérature, notamment concernant la valorisation de CO₂ par photocatalyse, nous avons commencé les essais au laboratoire sur ce support. Le support Pt/TiO₂ a été synthétisé en lot de 7 g pour différentes quantités de Pt visées. Les premiers essais laboratoires se sont concentrés sur le composite Cu₂O@Pt/TiO₂ et notamment l'étude du mécanisme de dépôt sélectif de l'oxyde de cuivre sur les particules de Pt. Un modèle cinétique simple a été proposé pour rendre compte des résultats obtenus. Différents paramètres comme la quantité d'agent sacrificiel, la température et le flux photonique ont été optimisés. Le recouvrement sélectif des particules de Pt par Cu₂O est favorisé dans un milieu appauvri en isopropanol (1%), à basse température (10°C) et sous irradiation la plus importante possible. Ces informations ont conduit à la mise en œuvre à plus grande échelle de la synthèse de plusieurs photocatalyseurs Cu₂O@Pt/TiO₂, se différenciant par les quantités de platine et de cuivre déposées en surface (Tableau 9).

Il reste néanmoins primordial de caractériser finement ces matériaux afin de valider totalement la méthode de synthèse. Le chapitre suivant explique la stratégie de caractérisation mise en place pour ces matériaux possédant une structure bien spécifique. Cette phase de caractérisation va également nous permettre de sélectionner les candidats estimés comme les plus opérants pour la réduction photocatalytiques de CO₂ avec H₂O dans un procédé phase gaz ou phase liquide selon le concept des travaux de thèse.

Références bibliographiques

- ¹ The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation, Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, J. Catal., 259, 133-137, 2008
- ² Photocatalytic water splitting under visible light utilizing I_3^-/I^- and IO_3^-/I^- redox mediators by Z-scheme system using treated PtO_x/WO_3 as O_2 evolution photocatalyst, Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji, K. Sayama, Catal. Sci. Technol., 3, 1750-1756, 2013
- ³ Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution, S. Chen et L.- W. Wang, Chem. Mater., 24, 3659-3666, 2012
- ⁴ The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, Y. Xu et M. A. A. Schoonen, 85, 543-556, 2000
- ⁵ Surface energy and work function of elemental metals, H. L. Skriver et N. M. Rosengaard, Phys. Rev. B, 46, 7157-7168, 1992
- ⁶ Electrochemical series, P. Vanýsek, CRC PRESS LLC, 2000
- ⁷ Sol-gel tungsten oxide/titanium dioxide multilayer nanoheterostructured thin films: structural and photoelectrochemical properties, V. Luca, M.G. Blackford, K. S. Finnie, P. J. Evans, M. James, M. J. Lindsay, M. Skylas-kazacos, P. R. F. Barnes, J. Phys. Chem. C, 111, 18479-18492, 2007
- ⁸ Core/shell semiconductor nanocrystals, P. Reiss, M. Protière, L. Li, Small, 5, 154-168, 2009
- ⁹ State-of-the-Art progress in diverse heterostructured photocatalysts towards promoting photocatalytic performance, H. Li, Y. Zhou, W. Tu, J. Ye, Z. Zou, Adv.Funct. Mater., 25, 998-1013, 2015
- ¹⁰ Nanoparticles Process Technology, The Wintered Group, Universität Duisburg Essen, <https://www.nppt.uni-due.de/research/nanoparticles-and-nanomaterials/synthesis-and-in-situ-process-anlysis-cvs-ams/>
- ¹¹ Rational and scalable fabrication of high-quality WO_3/CdS core/shell nanowire arrays for photoanodes towards enhanced charge separation and transport under visible light, H. Li, Y. Zhou, L.Chen, W. Luo, Q. Xu, X. Wang, M. Xiao, Z. Zou, Nanoscale, 5, 11933-11939
- ¹² Composition-tuned $\text{ZnO}-\text{CdSSe}$ core-shell nanowire arrays, Y. Myung, D. M. Jang, T. K. Sung, Y. J. Sohn, G. B. Jung, Y. J. Cho, H. S. Kim, J. Park, ACS Nano, 4, 3789-3800, 2010
- ¹³ $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ core-shell nanowire structures: investigations on solid state reactivity and photocatalytic behaviour, J. Pan, S.-M. Hühne, H. Shen, L. Xiao, P. Born, W. Mader, S. Mathur, J. Phys. Chem. C, 115, 17265-17269, 2011
- ¹⁴ Photon upconversion in core-shell nanoparticles, X. Chen, D. Peng, Q. Ju, F. Wang, Chem Soc. Rev. 44, 1318-1330, 2015

- ¹⁵ Synthesis of CdSe crystal using hot injection method, S. Mahajan, M. Rani, R. B. Bubey, J. Mahajan, Int. J. Latest Research Sci. Techn., MNK Publication, 2, 518-521, 2013
- ¹⁶ Dual cocatalysts loades type I CdS/ZnS core/shell nanocrystals as effective and stable photocatalysts for H₂ evolution, L. Huang, X. Wang, J. Yang, G. Liu, J. Han, C. Li, J. Phys. Chem. C, 117, 11584-11591, 2013
- ¹⁷ CdSe-CdS quantum dots co-sensitized ZnO hierarchical hybrids for solar cells with enhanced photo-electrical conversion efficiency, Z. Yuan, L. Yin, Nanoscale, 6, 13135-13144, 2014
- ¹⁸ http://portal.utpa.edu/utpa_main/daa_home/cosm_home/chem_home/chem_faculty/chemistry_mao
- ¹⁹ Synthesis of In₂O₃-In₂S₃ core-shell nanorods with inverted type-I structure for photocatalytic H₂ generation, X. Yang, J. Xu, T. Wong, Q. Yang, C.-S. Lee, Pys. Chem. Chem. Phys., 15, 12688-12693, 2013
- ²⁰ Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, J. Rodriguez, Université de Grenoble, 75, 2013
- ²¹ https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sol-Gel_Scheme.svg, inspiré de Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing, C. J. Brinker et G. W. Scherer, Academic Press Inc., 1990
- ²² Silica spheres coated with YVO₄:Eu³⁺ layers via sol-gel process: a simple method to obtain spherical core-shell phosphors, M. Yu, J. Lin, J. Fang, Chem. Mater., 17, 1783-1791, 2005
- ²³ Photo-assisted deposition of noble metals: Investigation of a new route for metallic and bimetallic catalyst preparation, J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, C. Leclercq, Studies Surf. Sci. Catal., 31, 285-295, 1987
- ²⁴ Noble-metal/Cr₂O₃ core-shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting, K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Angew. Chem. Int. Ed., 45, 7806-7809, 2006
- ²⁵ Overall water splitting on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid solution photocatalyst: relationship between physical properties and photocatalytic activity, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, J. Phys. Chem. B, 109, 20504-20510, 2005
- ²⁶ Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges, K. Maeda, K. Domen, J. Phys. Chem. Lett., 1, 2655-2661, 2010
- ²⁷ Review and evaluation of available techniques for determining persistence and routes of degradation of chemical substances in the environment, P. H. Howard, J. Saxena, P.R. Durkin, L.-T. Ou, Syracuse University Research Corporation, U.S Environmental Protection Agency, 1975
- ²⁸ From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis, J.-M. Herrmann, Topics in Catalysis, 39, 3-10, 2006
- ²⁹ The electronic structure and optical response of rutile, anatase, and brookite TiO₂, M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, J. Phys: Condens. Matter, 24, 195503, 2012

³⁰ Jeferson Lab, <http://education.jlab.org/itselemental/ele078.html>

³¹ Fiche toxicologique, Cuivre et composés, FT 294, INRS, Edition 2013

³² Pt content and temperature effects on the photocatalytic H₂ production from aliphatic-alcohols over Pt/TiO₂, P. Pichat, M. N. Mozzanega, J. Disdier, J.-M. Herrmann, *Nouv. J. Chim.- New J. Chem.*, 6, 559-564, 1982

³³ Photocatalytic hydrogen-production from aliphatic-alcohols over a bifunctionnal platinum on titanium-dioxide catalyst, P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, M. N. Mozzanega, *Nouv. J. Chim.- New J. Chem.*, 5, 627-636, 1981

*Chapitre III :
Caractérisations des
matériaux SC2@M/SC1*

*Exemple avec le
composite
 $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$*

Sommaire du chapitre III

MATERIELS ET METHODES DE CARACTERISATION	115
I Dosage des éléments déposés	115
1 Spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)	115
2 Spectrométrie de fluorescence X	116
II Morphologie et taille des particules : Microscopie électronique en transmission	117
III Nature chimique des éléments déposés	119
1 Spectroscopie de photoélectrons X	119
2 Adsorption de CO en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	121
IV Caractérisation du Pt et du Cu bulk : Spectroscopie d'absorption X	123
V Propriétés optiques du composite	128
1 Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis	128
2 Etude de la séparation des charges : Spectrométrie de photoélectrons UV	131
CARACTERISATIONS DU SUPPORT PT/TIO₂	133
I Dosage du Pt déposé sur TiO₂	133
II Morphologie et taille des particules de Pt déposées	136
III Nature chimique du Pt déposé sur TiO₂	139
1 Caractérisation du Pt de surface par XPS	139
2 Caractérisation des Pt d'extrême surface par adsorption de CO suivie par spectroscopie FTIR	143
IV Conclusions : validation de la méthode de préparation du support Pt/TiO₂	144
CARACTERISATIONS DU COMPOSITE CU₂O@PT/TIO₂	146
I Dosage du cuivre déposé sur Pt/TiO₂	146
II Observation des structures cœur-coquille	150
III Nature chimique de la couche à base de cuivre	158
1 Spectroscopie XPS	158
2 FTIR du CO adsorbé	166
IV Caractérisations du Pt et du Cu bulk par spectroscopie d'absorption des rayons X	170
1 Caractérisations XANES des catalyseurs ex-situ	170
2 Etude XANES in-situ de la photoréduction du cuivre	175
V Propriétés optiques du composite	182
1 Spectres d'absorption UV-visible des composites, obtenus par spectroscopie de réflexion diffuse	182
2 Modifications induites par les dépôts métalliques sur les propriétés semiconductrices.	184
CONCLUSIONS : VALIDATION DU CONCEPT	189
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191

Les différentes méthodes de synthèse ayant été décrites dans le chapitre précédent, il est maintenant primordial de caractériser les matériaux obtenus afin de voir s'ils correspondent au cahier des charges défini au commencement de l'étude. Cette étape de caractérisation se divise en deux volets : la caractérisation du support Pt/TiO₂ et la caractérisation du photocatalyseur final Cu₂O@Pt/TiO₂.

Au préalable, le principe des différentes techniques d'analyses employées est présenté.

Matériels et méthodes de caractérisation

I Dosage des éléments déposés

1 Spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Le Spectromètre d'Émission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-OES) permet le dosage des éléments majeurs. Le principe de la mesure est basé sur la nébulisation puis l'ionisation de l'échantillon liquide dans un plasma d'argon (6000-8000°C). Les atomes de l'échantillon sont excités à un niveau énergétique supérieur. Le retour à l'état stable est accompagné par l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques dans la gamme du spectre UV-visible caractéristique de chaque élément. Les différentes longueurs d'ondes sont séparées par un spectromètre à monochromateur. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément. Les spectres d'émission peuvent être complexes et il est possible qu'il y ait des interférences d'éléments si la longueur d'onde de l'élément présentant un intérêt est très proche de celle d'un autre élément. Pour l'analyse du platine, la gamme de longueur d'onde de la radiation utilisée est de 265,9 -214,4 nm. Pour le cuivre, cette gamme s'étend de 327,4 à 324,7 nm¹. L'IRCELYON est équipé d'un ACTIVA de marque JOBIN YVON, permettant de couvrir le domaine spectral de 160-800 nm et est équipé d'un système de détection de photons qui utilise une caméra CCD de résolution 2048*512 pixels. Les limites de détection sont généralement de l'ordre du mg.L⁻¹ (ppb).

Cette analyse va notamment nous permettre de connaître le teneur en métal déposé sur SC1 et la teneur en élément M de l'oxyde M_xO_y déposé sur M/SC1. Le dosage de ces éléments peut également être effectué dans des liquides comme les surnageants obtenus en fin de synthèse et les eaux de lavages, afin de vérifier l'efficacité de la technique de dépôt.

L'analyse des poudres requiert la mise en solution des éléments à doser. La poudre est donc attaquée grâce à un mélange d'acide sulfurique, d'eau régale et d'acide fluorhydrique. Après évaporation de la solution, le résidu est repris avec une solution d'acide chlorhydrique. Ce mélange est attaqué à chaud (240 °C) par une solution acide cette fois-ci à base d'acide sulfurique et d'eau régale. Ces différentes attaques acides ont permis la redissolution des éléments cuivre et platine par exemple.

2 Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale basée sur une excitation à l'aide d'un tube à rayons X. L'analyse des rayonnements secondaires caractéristiques émis par l'échantillon excité permet de déterminer sa composition (en éléments de $Z > 5$). Sous l'effet d'un rayonnement X, un électron d'une couche interne (E_0) est arraché à l'atome. Un électron d'une couche d'énergie supérieure (E_1) va alors immédiatement prendre sa place. Ce réarrangement électronique s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie $E_0 - E_1$ caractéristique de l'atome excité. La Figure 1 représente de façon schématique le phénomène de fluorescence X. L'intensité d'une radiation caractéristique d'un élément croît avec la concentration de cet élément dans l'échantillon. Tant que la concentration de l'élément demeure inférieure à une certaine limite et que la composition globale de l'échantillon varie peu, l'intensité est proportionnelle à la concentration. En revanche, si la composition de la matrice diffère ou la teneur en cet élément croît au point de modifier la matrice, des calculs de corrections prenant en compte l'effet de matrice doivent être appliqués.

Les analyses semi-quantitatives ont été réalisées à IFPEN sur un spectromètre Thermo Avant'x ARL donnant une incertitude de mesure de 20%. En mode semi-quantitatif, les effets de matrice sont modélisés par rapport à un standard issu d'une banque de spectres préenregistrés. La précision est d'autant meilleure qu'il existe dans la banque de données un nombre important de standards proches de l'échantillon en termes de composition. Les limites de détection sont de l'ordre de 100 ppm.

Cette technique d'analyse va permettre le dosage des éléments déposés à la surface de TiO_2 comme le cuivre et le platine.

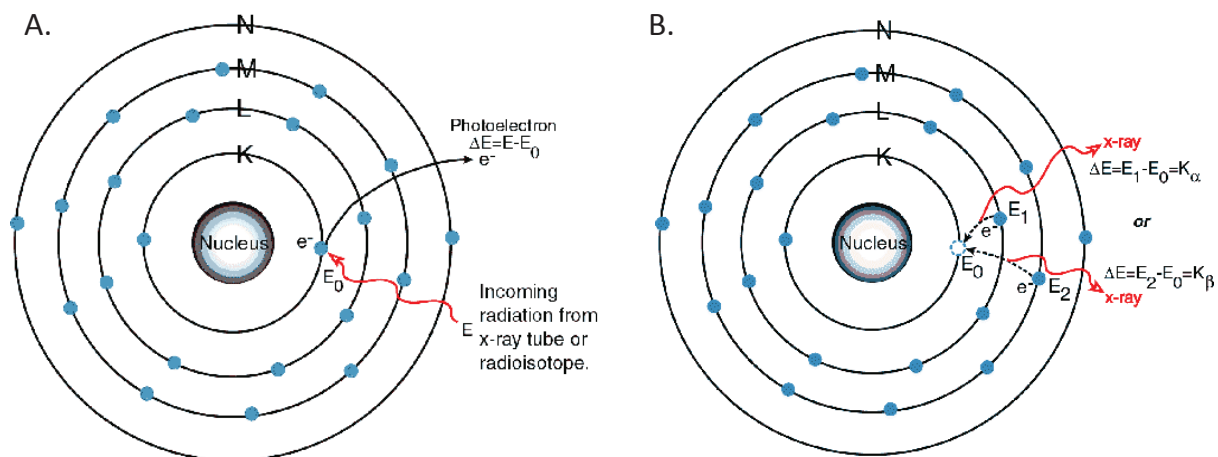


Figure 1 : Représentation schématique du phénomène de fluorescence X

A. Ionisation de l'atome par un rayonnement électromagnétique (X ou γ) avec éjection d'un électron K (effet photoélectrique) B. Emission d'un photon X suite au remplissage de la lacune électronique par un électron d'une couche supérieure²

II Morphologie et taille des particules : Microscopie électronique en transmission

Le grossissement d'un microscope optique (maximum : 3000 fois en UV) est limité par le pouvoir séparateur de l'appareil, proportionnel à la longueur d'onde du rayonnement utilisé. L'électron, qui peut dans un champ magnétique ou électrique, être animé de vitesses extrêmement élevées, fournit des longueurs d'onde associées de l'ordre de quelques centièmes d'angströms. Il en résulte une amélioration considérable du grossissement peut atteindre 1 M.

En traversant un échantillon, le faisceau d'électrons peut être partiellement arrêté ou partiellement dévié. Par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins importante des électrons, ainsi que ceux qui n'ont pas subi de déviation, peut être recombinaison afin de former une image. L'image fournie par cette technique dépend donc des interactions électron-matière permettant ainsi d'obtenir des informations sur la structure, la composition chimique et la morphologie de l'échantillon. L'information morphologique du matériau est donnée directement en mode image tandis que l'aspect structural est plutôt obtenu en mode diffraction.

En mode image, le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. Les atomes de numéro atomique élevé diffusent davantage les électrons et

à des angles plus grands. Ainsi, une particule de métal lourd sur support d'oxyde léger apparaîtra foncée. Le mode diffraction utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau électronique traverse un échantillon cristallin, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux qui vont se recombiner pour former l'image grâce aux lentilles magnétiques. Un matériau cristallin sera responsable d'une diffraction plus intense que la même cristallite amorphe de même taille.

La Figure 2 représente le principe simplifié d'un microscope électronique en transmission. Ce type d'appareil comporte essentiellement :

- Un canon à électrons et une anode d'accélération alimentée sous une tension de 100 à plus de 1000 kV ;
- Un condenseur (lentille électromagnétique à grande distance focale) ;
- Un porte-objet pouvant être déplacé latéralement par un mécanisme micrométrique ;
- Un objectif (lentille électromagnétique à courte distance focale) ;
- Une lentille de projection agrandissant l'image fournie par l'objectif ;
- Un écran fluorescent transformant l'image électronique en image visible ;

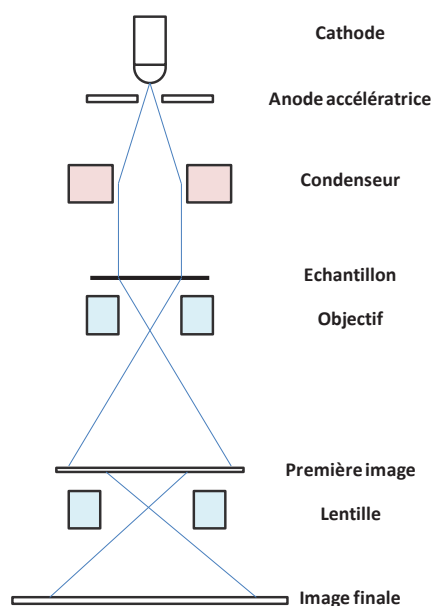


Figure 2 : Optique simplifiée d'un microscope électronique en transmission

L'identification et le dosage chimiques des éléments présents sont réalisés à l'aide de techniques spectroscopiques comme la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Lors de l'interaction des électrons avec la matière, les interactions inélastiques donnent lieu, entre autre, à l'émission de photons. Le photon émis est caractéristique d'un seuil électronique plus ou moins profond de l'atome donnant lieu à un spectre caractéristique permettant l'identification des éléments. De plus, le

nombre de photons émis par une espèce chimique dans le volume de matière analysée est proportionnel à la concentration massique de cette espèce.

Une application majeure de la MET dans le domaine des catalyseurs est la mesure de la répartition des tailles de particules pour des métaux supportés. Les techniques chimiques ne permettent en effet d'obtenir qu'une valeur moyenne de la dispersion.

Deux microscopes ont été utilisés lors de nos travaux : un JEOL 2100 LaB6 (IRCELYON) et un JEOL 2100F (IFPEN). Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 1

Tableau 1 : Caractéristiques techniques principales des deux microscopes utilisés

Modèle	Tension	Résolution	Porte-objet	Analyseur EDS
JEOL 2100F HR (EM-20023)	200 kV	0,23 nm entre points 0,1 nm en franges de réseau	Simple tilt en Cu Double tilt en Be	SiLi JEOL 50mm ²
JEOL 2100 LaB6	200 kV	0,19 nm entre points 0,14 nm en franges de réseau	Simple et double tilt en Cu	Link ISIS Oxford Instruments

Cette technique d'analyse va nous permettre d'observer les particules de Pt photodéposées sur TiO₂ et donc de connaître leur forme, leur taille et leur répartition. De plus, les clichés des matériaux SC2@Pt/TiO₂ pourront faire état d'un recouvrement des particules de Pt par le SC2.

III Nature chimique des éléments déposés

1 Spectroscopie de photoélectrons X

Le platine et le cuivre de surface ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X. En effet, cette technique permet de connaître le degré d'oxydation d'un élément donné en surface d'un support jusqu'à une profondeur de 5 à 10 nm sous la surface de l'échantillon.

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS) ou UV (UPS) d'énergie $h\nu$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Le spectre des électrons de cœur en nombre et en énergie est caractéristique d'un atome dans un composé donné. Tous les éléments peuvent être analysés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants, avec différentes morphologies : échantillons massiques, poudres, films minces, couches déposées.

L’XPS apporte des informations sur les concentrations relatives des éléments dans les premières couches atomiques et sur les états électroniques de ces éléments à différentes étapes de la préparation et/ou du traitement du catalyseur.

La profondeur d'analyse, de 5 à 10 nm, est limitée par le libre parcours moyen inélastique des électrons dans la matière qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la matrice dans laquelle se trouve l'élément. La limite de détection, fonction de la section efficace de photo ionisation du niveau électronique considéré pour un élément donné, est de l'ordre de 0,1 % atomique.

Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique (core level shift) se traduit par des variations d'énergie de liaison, interprétées en termes de changements d'états électroniques, de nature des liaisons chimiques, de variation de degrés d'oxydation. Il peut aller de quelques 1/10^{ème} eV à quelques eV.

Le spectromètre ESCA KRATOS Axis Ultra, disponible à IFPEN, permet l'analyse de surface de matériaux solides par spectroscopie de photoélectrons (XPS et UPS) et par rétrodiffusion d'ions lents (LEIS). Il est équipé d'une chambre de préparation des surfaces sous ultra-vide et d'une cellule de traitement des solides catalytiques en atmosphère contrôlée. En XPS, deux types de sources X sont utilisées, Al / Mg ($h\nu = 1486.6$ eV pour Al et 1253.6 eV pour Mg) et Al monochromatisée. Les conditions choisies pour l'analyse des échantillons sont répertoriées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions techniques et expérimentales choisies pour les analyses des composites

Source X	Energie d'excitation	Surface d'analyse	Puissance d'excitation	Energie de passage
Monochromateur Al	1486,6 eV	700*300 μ m	15 kV x 20 mA	40 eV

Le spectromètre utilisé à IRCELYON correspond au même modèle. De plus, les conditions choisies pour l'analyse sont identiques à l'énergie de passage près (20 eV au lieu de 40 eV).

Les échantillons ont été broyés finement au mortier puis compactés sur le porte échantillon en indium à l'aide de double-face graphite conducteur. Un parking permet de stocker les échantillons dans la chambre ultravide. L'introduction des échantillons se fait à l'aide de cannes de transfert, depuis le sas d'entrée pompé indépendamment des autres enceintes.

Celle-ci varie avec l'environnement chimique de l'atome émetteur, la taille des particules et l'interaction métal-support. Ce déplacement chimique est basé sur un transfert de charge partiel entre les atomes (dépendant de leur électronégativité respective) lors de l'établissement

des liaisons chimiques³. Ainsi, nous pourrions vérifier si le métal photodéposé est bien réduit et si le SC2 déposé est bien celui recherché du point de vue de son degré d'oxydation et de sa forme chimique.

A noter que les conditions d'analyse imposées par l'XPS (faisceau incident et mise sous ultravide) peuvent parfois modifier l'extrême surface de l'échantillon.

2 Adsorption de CO en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Lorsque l'énergie apportée par un faisceau de lumière est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. Une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise sera enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule. La position des bandes d'absorption va dépendre de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'appareil envoie un rayonnement sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption. L'énergie de vibration de la molécule sonde CO est fonction de la géométrie dans laquelle elle s'adsorbe sur un métal et également du degré d'oxydation de ce métal. D'après la littérature, l'observation d'une bande entre $2095\text{--}2105\text{ cm}^{-1}$ correspondrait à la bande de vibration de CO linéaires adsorbés sur des particules métalliques d'environ 3 nm^4 . L'adsorption de CO sur des particules plus petites ferait apparaître une bande dans la région $2050\text{--}2055\text{ cm}^{-1}$. Anderson a montré l'apparition d'une bande à 2125 cm^{-1} lors de l'adsorption de CO en présence d'oxygène⁵. Heyne et Tompkins avaient déjà observé la présence de cette bande lors de l'existence de particules de Pt oxydées ($\text{Pt}^{\delta+}$)⁶.

Les expériences effectuées lors de ce travail ont été réalisées en transmission grâce à un spectromètre FT-IR (Nicolet 6700) équipé d'un détecteur DTGS. Le système analytique comprend différentes parties (Figure 3):

- un système de vide : une pompe turbomoléculaire associée à une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide d'environ 6.10^{-6} mbars,
- un système d'introduction de différents gaz (CO , O_2 , He etc...),

- un système de déplacement vertical du porte-échantillon en quartz, réalisé grâce à un aimant,
- un système de prétraitement thermique, dans lequel est introduit un thermocouple de type K,
- une cellule en quartz permettant une analyse en transmission, deux fenêtres en CaF_2 étant placées à ses extrémités.

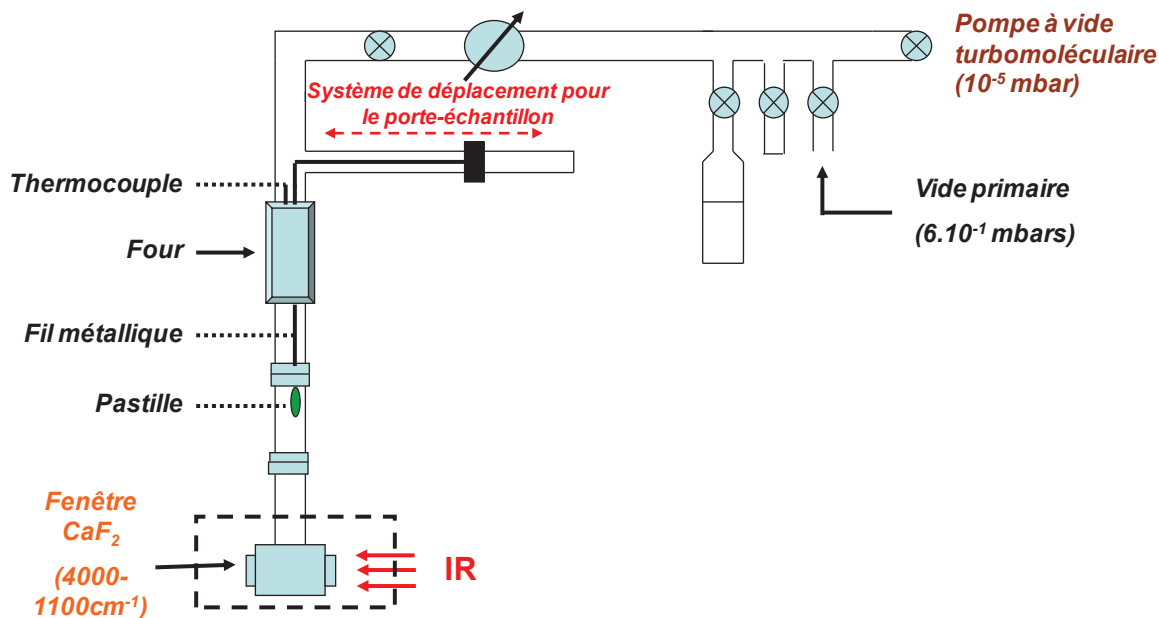


Figure 3: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'analyse FTIR

La pastille ($\Phi = 18$ mm) préparée est placée dans le porte-échantillon. L'analyse IR a été réalisée dans différentes conditions : (i) sous vide secondaire à température ambiante, puis (ii) après un traitement thermique à 130°C pendant 20 minutes pour obtenir une meilleure résolution des bandes situées dans la région $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (via l'élimination de l'eau résiduelle en surface), et enfin (iii) après injection d'une pression partielle de CO dans le système. Cette technique d'analyse nous permet ainsi de vérifier le degré d'oxydation du métal déposé sur SC1. L'analyse du matériau final SC2/M/SC1 nous permettrait également d'attester du recouvrement des particules métalliques par SC2 et de vérifier la nature de ce composé.

Voisin

IV Caractérisation du Pt et du Cu bulk :

Spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X (XAS : X-Ray Absorption Spectroscopy) permet d'accéder à la structure électronique moyenne d'un atome donné (XANES : X-Ray Absorption Near Edge Structure) et à la structure locale moyenne autour de cet atome (EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure) dans un matériau complexe cristallin et/ou amorphe. Différentes informations peuvent être recueillies grâce cette technique spectroscopique : les changements de la distribution de positions des atomes voisins (distances interatomiques, nombre de coordination et nature chimique des voisins), les changements du polyèdre de coordination de l'atome étudié ainsi que la modification de son état d'oxydation.

Lorsque le rayonnement X traversant l'échantillon correspond à l'énergie de transition d'un électron de cœur de l'atome étudié vers un niveau supérieur ou un niveau du continuum, l'électron est éjecté (effet photoélectrique).

L'analyse XAS consiste donc à mesurer, en fonction de l'énergie des photons incidents, les variations du coefficient linéaire d'absorption μ de l'échantillon soumis au rayonnement X. Lorsqu'un flux de photons X, d'intensité I_0 , arrive sur un échantillon d'épaisseur x , une partie de ces photons est absorbée par le matériau. L'intensité I non absorbée par l'échantillon répond à la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \cdot e^{(-\mu(E)x)}$

L'énergie des seuils d'absorption K, L etc ... s'accroît avec le numéro atomique comme l'énergie de liaison des électrons de cœur et détermine le domaine d'énergie des photons X utilisés pour exciter l'atome étudié.

La Figure 4 décrit les différentes transitions électroniques étudiées lors d'une analyse par spectroscopie d'absorption X et leurs résultantes mathématiques sur le spectre acquis pour une poudre de platine.

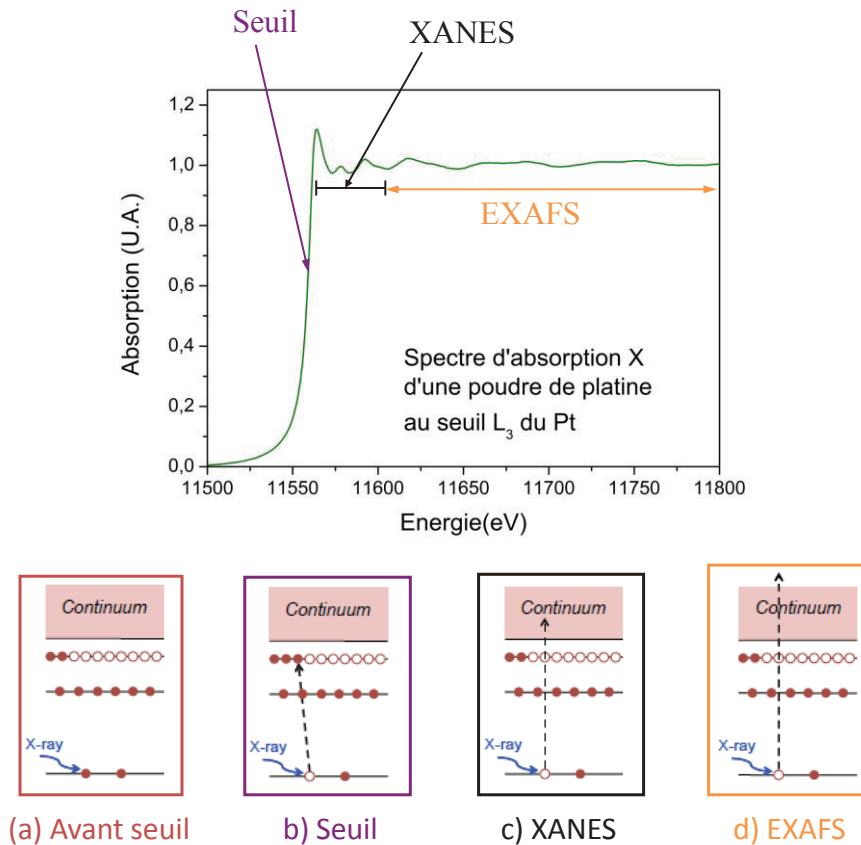


Figure 4 : Description des différents phénomènes mis en jeu lors de l'acquisition d'un spectre d'absorption X⁷

Si E_0 est l'énergie de d'ionisation des électrons de cœur (par exemple 1s) de l'élément étudié, le spectre d'absorption X se divise en plusieurs régions. En dessous du seuil ($E < E_0$), les photons sont très peu absorbés car pas assez énergétiques pour arracher l'électron de cœur de l'atome sondé ((a) Figure 4). Lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à E_0 , des transitions électroniques se produisent vers les premiers niveaux inoccupés, en résulte alors une augmentation non progressif du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil d'absorption ((b) Figure 4). Les premiers états inoccupés peuvent être éventuellement localisés et d'énergie trop faible pour que les photoélectrons puisse se propager. Dans tous les cas, à partir d'une énergie donnée, le photoélectron entre dans le continuum et peut se propager jusqu'à même sortir du matériau. Il est alors détecté avec une énergie cinétique E_C correspondant à la différence entre l'énergie des photons $h\nu$ et l'énergie de liaison E_0 : $E_C = h\nu - E_0$

Pour des énergies cinétiques inférieures à 50 eV, le libre parcours moyen élastique de l'électron (distance moyenne entre deux collisions élastiques avec un atome voisin) peut atteindre quelques dizaines d'angströms. Le photoélectron émis est alors sensible à

l'environnement atomique au-delà des premiers voisins et peut être impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants (diffusion à n corps). Cette partie du spectre, nommée XANES, s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV après le seuil ((c) Figure 4). Ces structures près du seuil contiennent des informations sur l'ordre local de l'atome absorbeur (symétrie, angles des liaisons entre atomes...) et sa structure électronique.

Lorsque l'énergie des photons augmente encore, l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique élevée. Le libre parcours moyen élastique de l'électron est alors plus faible (≈ 10 Å). L'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur, il est principalement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple ((d) Figure 4). Cette région du spectre est nommée EXAFS. Les oscillations EXAFS résultent d'un phénomène d'interférence entre l'onde sortante et celles réfléchies par les atomes voisins. La fréquence des oscillations dépend de la distance entre l'atome central et ses voisins et du déphasage qu'ils induisent. L'amplitude des oscillations dépend du nombre de voisins, de leur nature chimique et du désordre au sein des couches de voisins.

Lorsque des échantillons très dilués en atome absorbeur sont étudiés, la mesure de la transmission n'est pas appropriée car les phénomènes d'absorption sont peu intenses. Pour ce type de matériau, la détection s'effectue en mode « fluorescence » permettant de s'affranchir de l'absorption des autres éléments présents. La réémission des photons associés à la désexcitation de l'atome absorbeur par transition d'un autre électron de celui-ci vers le trou profond est alors suivie. La Figure 5 représente la configuration du système dans les deux modes d'enregistrement possibles.

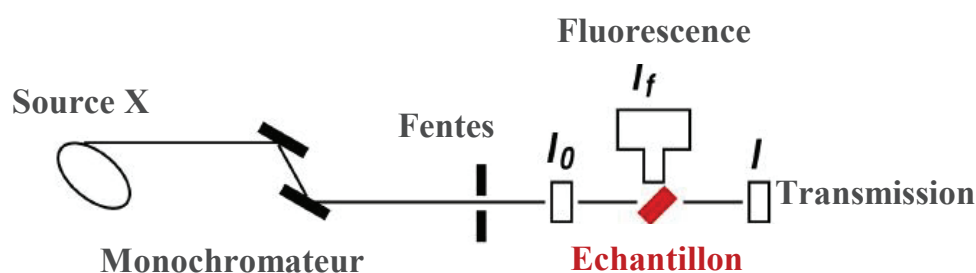


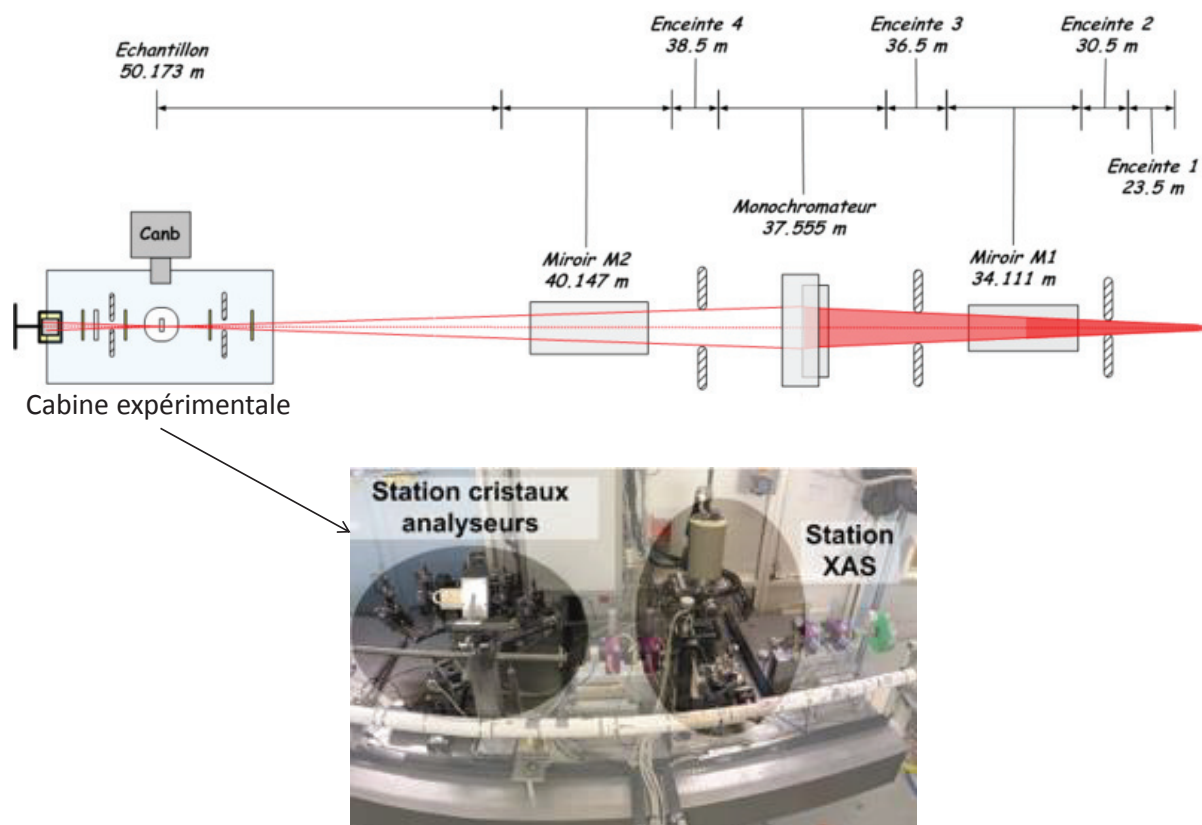
Figure 5 : Schéma décrivant les différents principes de détections utilisés en XAS

Ce type d'analyse nécessite un rayonnement X polychromatique continu permettant ainsi d'étudier divers atomes comme le rayonnement synchrotron. Ce type de rayonnement électromagnétique est émis par des particules chargées (électrons ou positrons) qui se déplacent dans un champ magnétique et dont la trajectoire est déviée par ce dernier. Ce

rayonnement est émis en particulier par des électrons qui tournent dans un anneau de stockage comme à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble où nos analyses ont été réalisées. La modification de la trajectoire des électrons et donc la modification de leur vitesse engendre l'émission de photons d'énergie correspondant à l'accélération subie. La brillance du rayonnement synchrotron est 10 à 12 fois plus importante que celle d'un rayonnement généré à l'aide d'un tube à rayons X. Les performances de l'anneau peuvent être encore améliorées grâce à la pré-insertion de wigglers et d'ondulateurs. Ces systèmes insérés dans l'anneau permettent de faire osciller les électrons perpendiculairement à leur trajectoire conduisant à une collection du rayonnement émis plus importante.

Pour nos analyses, la ligne de lumière FAME (French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental science) a été choisie car elle est destinée à l'étude structurale de systèmes très dilués. Les éléments optiques de la ligne sont choisis et les paramètres optimisés afin de maximiser le flux de photons incidents et de minimiser le bruit non statistique. Un schéma de la ligne est présenté Figure 6. Le monochromateur, permettant de transformer le faisceau polychromatique en faisceau monochromatique de longueur d'onde ajustable, est composé de deux monocristaux Si(220) parallèles. C'est l'inclinaison de ces cristaux par rapport à l'axe du monochromateur qui va permettre de régler la longueur d'onde du rayonnement incident, l'un des cristaux absorbant les rayonnements de longueurs d'ondes non désirées. Deux miroirs, constitués d'un monocristal de Si avec un revêtement Rh, réduisent la divergence du faisceau. Le premier (M1), absorbant aussi une partie du rayonnement incident, permet d'obtenir un faisceau parallèle dans le plan vertical. Le deuxième (M2) focalise le faisceau verticalement. En raison de la puissance du rayonnement, un système de refroidissement des cristaux et des miroirs est indispensable.

Afin de mieux comprendre le processus de photoréduction de Cu^{2+} en Cu_2O , des analyses XAS in-situ ont été réalisées grâce à la cellule présentée sur la Figure 7. Une nacelle en téflon remplie du milieu de synthèse ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans un mélange eau/ isopropanol) est introduite au centre de la cellule. L'échantillon Pt/TiO_2 , préalablement électrodéposé sur un verre conducteur ITO, est inséré au centre de la nacelle, la forme spécifique de celle-ci permettant de former un ménisque. La partie de l'échantillon immergée dans la partie de solution formée par le ménisque est irradiée par une lampe Xe. Le système est inerté grâce à un flux d'hélium. L'analyse XAS in-situ est alors réalisée en mode fluorescence.



Localisation des dispositifs de détection dans la cabine expérimentale

Figure 6 : Configuration spatiale de la ligne FAME (ESRF Grenoble)

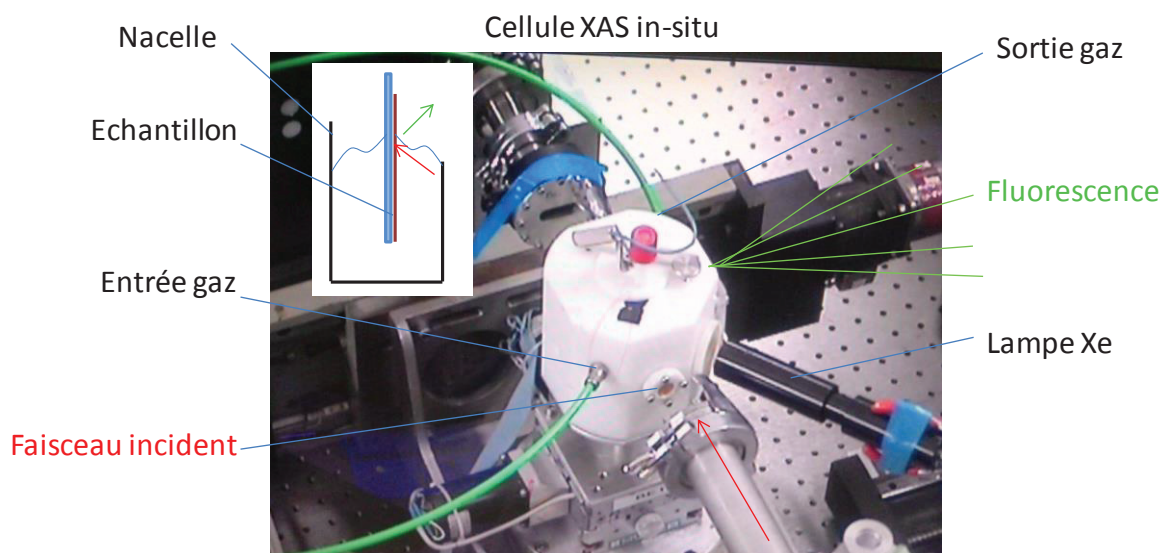


Figure 7 : Cellule in-situ permettant le suivi du processus de photoréduction de Cu^{2+} par XAS

Pour l'analyse du platine, la gamme d'énergie balayée va de 11,45 keV à 11,6583 keV. En effet, le seuil L3 du Pt se trouve à 11,564 keV. Pour l'étude du K du cuivre à 8,979 keV, la gamme d'énergie balayée va de 8,93 keV à 9,82806 keV. Les spectres XANES sont composés

d'environ 150 points. Quant aux spectres EXAFS, on dénombre 380 points. L'analyse XANES du Pt va permettre de confirmer son degré d'oxydation. L'EXAFS pourrait permettre de rendre compte d'un contact Pt-Cu. Au seuil du cuivre, la nature chimique du cuivre présent dans les échantillons serait révélée grâce à la comparaison avec des spectres XANES de composés références à base de cuivre. La décomposition des spectres XANES des différents composites permettrait de connaître les teneurs en chacun des composés références. Enfin, l'analyse EXAFS du cuivre pourrait potentiellement mettre en évidence la présence d'atome de Pt au voisinage d'atomes de cuivre.

V Propriétés optiques du composite

1 Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis

Les spectres d'absorption des matériaux photocatalytiques sont généralement déterminés par spectroscopie de réflexion diffuse. Le système analytique est composé d'une lampe Halogène-Deutérium (Avalight-DHS, Avantes) émettant un spectre continu entre 215 et 1700 nm. Les échantillons sont irradiés par cette lampe par l'intermédiaire d'une sonde lumineuse et collectrice (FCR-7UV-400-2-ME). Cette dernière, étant constituée de 6 fibres optiques émettrices et une fibre optique centrale réceptrice, va permettre de conduire la lumière jusqu'à l'échantillon et de récolter le rayonnement réfléchi par celui-ci. Le rayonnement réfléchi est alors transmis à un dispositif de transfert de charges (détecteur CCD) muni d'un monochromateur de type Czerny-Turner (AvaSpec-2048, Avantes). Les données récoltées sont alors traitées grâce au logiciel Avasoft 7.0. Avant toute analyse de matériau, il est nécessaire d'enregistrer des spectres de référence. Le spectre du sulfate de baryum (BaSO_4 , Sigma-Aldrich) est alors choisi comme le spectre d'un matériau référence « 100% réfléchissant ». Le spectre d'un matériau « 100% absorbant » est mimé en faisant obstruction au rayonnement en sortie de la lampe. Pour chaque échantillon, le pourcentage de réflexion $Ri(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement incident est tracé.

Le spectre d'absorption du semiconducteur peut alors être tracé grâce à la conversion des données en absorbance Abs grâce à la transformée de Kubelka-Munk :

$$Abs \approx \frac{(1 - Ri(\lambda))^2}{2Ri(\lambda)}$$

Connaissant la longueur d'onde du « dernier » rayonnement (du côté visible) absorbé par le matériau λ_{finale} (m), son band-gap E_g (J) est calculé grâce à la relation de Planck-Einstein:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{finale}}$$

avec h , la constante de Planck (J.s) et c , la célérité de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$).

Le bandgap peut être facilement déterminé par résolution graphique comme le montre la Figure 8.

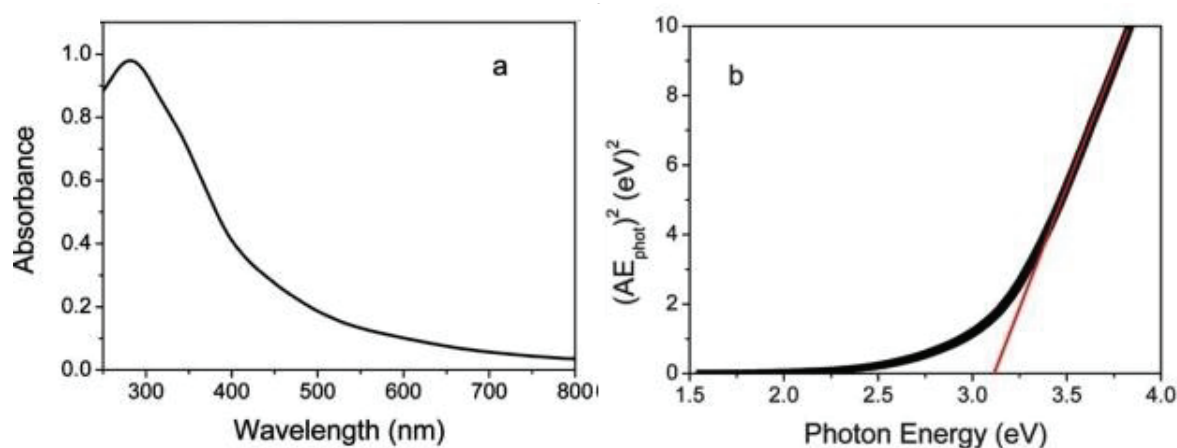


Figure 8 : Détermination du bandgap par méthode graphique⁸

Dans la littérature, le spectre d'absorption UV-Visible de TiO_2 P25 a été enregistré par Sirtori *et al.*, il est présenté sur la Figure 9.

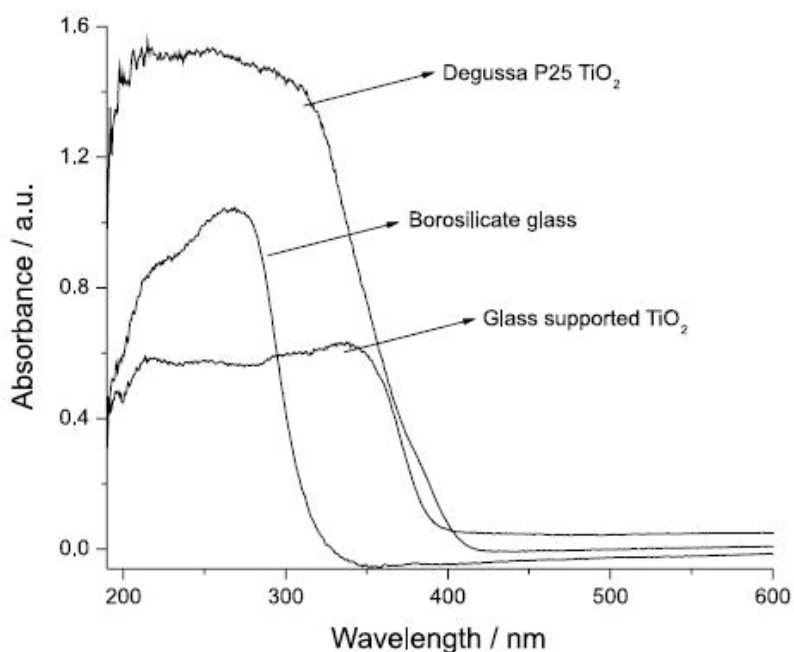


Figure 9 : Spectre d'absorption UV-Visible de TiO_2 P25 issu de la littérature⁹

Le spectre d'absorption UV-Visible de Cu_2O , présenté sur la Figure 10, rend compte du bandgap étroit de ce semiconducteur. La présence de Cu_2O dans nos composites devrait donc mener à une absorption dans le visible de ces photocatalyseurs.

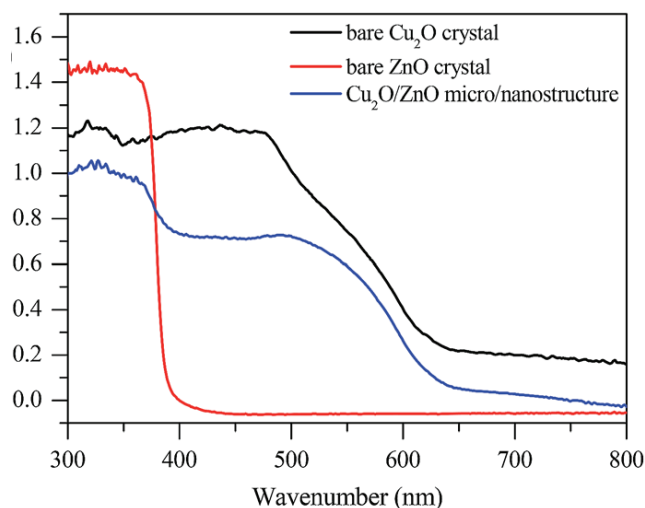


Figure 10 : Spectre d'absorption UV-Visible de Cu₂O (en noir) issu de la littérature¹⁰

Enfin, la Figure 11 montre que CuO absorbe plus loin dans le visible que Cu₂O ayant un bandgap plus important (1,5 eV et 2,2 eV respectivement). Ainsi, la présence de CuO pourrait également mener à une absorption dans le visible de nos photocatalyseurs. Cependant, le potentiel des électrons photogénérés dans CuO ne suffira pas à réduire le CO₂.

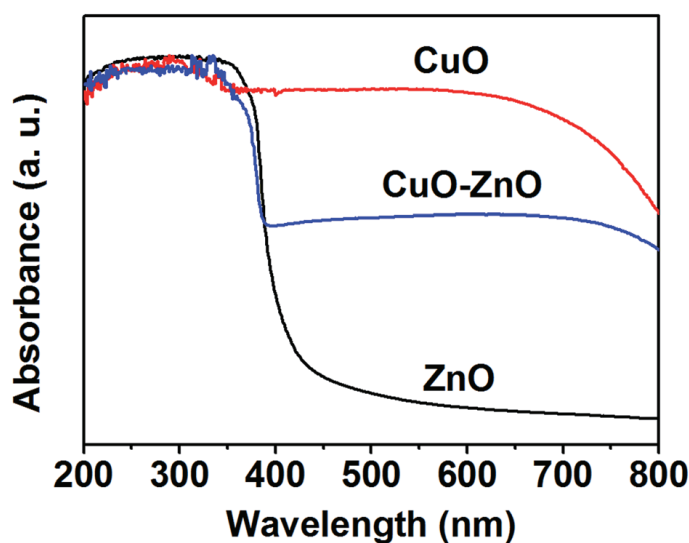


Figure 11 : Spectre d'absorption UV-Visible de CuO (en rouge) issu de la littérature¹¹

Cette technique va permettre de caractériser les propriétés optiques de nos composites et de définir leur spectre d'action. Les analyses pourront rendre compte d'une activation des photocatalyseurs dans le visible.

2 Etude de la séparation des charges : Spectrométrie de photoélectrons UV

Tout comme l'XPS, la spectroscopie de photoélectrons UV repose sur l'effet photoélectrique. Dans ce cas précis, une radiation ultraviolette est employée pour exciter l'échantillon.

Les électrons du cortège électronique d'un atome se divisent en deux catégories :

- les électrons externes ou de valence qui participent aux liaisons entre les atomes.
- les électrons de cœur, liés à l'atome, ne participant pas aux liaisons mais subissant les influences dues à toute variation de la distribution des électrons de valence.

La spectroscopie photoélectronique donc, suivant l'étude que l'on fait, peut se différencier en spectroscopie des niveaux internes et spectroscopie des niveaux externes ou bandes de valence. Un rayonnement UV d'énergie inférieure à 50 eV, permettra l'étude des bandes de valence.

Le spectre des électrons de cœur, en XPS aussi bien qu'en UPS, donne une image des densités d'états électroniques occupés de la bande de valence, modulées par les effets des sections efficaces de photoionisation. L'analyse UPS présente une meilleure résolution que l'XPS, ceci est dû à la finesse des raies excitatrices HeI (21,2 eV) et HeII (40,8 eV) et des sections efficaces de photoionisation plus importante. Par sa faible énergie (par conséquent un faible libre parcours moyen des électrons photoémis), le rayonnement UV est très sensible aux premières couches superficielles pour les analyses de surface des solides. Un inconvénient, par rapport à l'XPS, est le nombre important de collisions inélastiques des photoélectrons éjectés contribuant à la formation d'un important bruit de fond.

Les énergies des signaux photoélectroniques sont référées au niveau de Fermi. Pour effectuer la calibration du spectromètre, il faut se baser sur le fait que le niveau de Fermi de l'analyseur en contact direct avec un échantillon métallique coïncide avec celui du métal (analyseur et échantillon étant en équilibre thermodynamique). Ceci conduit donc à « visualiser » le niveau de Fermi en mesurant le spectre de bande de valence d'un métal connu ayant une forte densité d'états électroniques près du niveau de Fermi (ceci correspond aux derniers niveaux remplis).

Le palladium est généralement utilisé pour effectuer la calibration du spectromètre.

Lorsque l'échantillon est un semiconducteur ou un isolant, les vacances créées par photoémission ne sont pas toutes neutralisées par les électrons secondaires et par l'écoulement de charges. On observe donc le phénomène « d'effet de charge ». Les charges positives créées à la surface de l'échantillon ralentissent les électrons émis et ceci se traduit par un déplacement des pics des photoélectrons vers les basses énergies cinétiques et un

élargissement de ceux-ci dû à l'existence de gradient de charge de surface. Pour mesurer l'effet de charge, un étalon interne est utilisé en quantité la plus faible possible pour ne pas perturber le système. Celui-ci est mis en contact électrique avec l'échantillon. Il faut utiliser un étalon conducteur dont les raies sont bien connues et très peu réactif chimiquement. Le plus utilisé est l'or, évaporé en faible quantité au centre de l'échantillon. Les îlots créés sont supposés être au même potentiel et en équilibre thermodynamique avec la surface de l'échantillon. La mesure des niveaux de l'étalon permet de trouver les énergies caractéristiques de l'échantillon. Par exemple, la différence entre les énergies de l'or évaporé et celles de l'or massif mesurées préalablement traduit alors les conséquences de l'effet de charge et, éventuellement, d'un non alignement des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre.

Pour diminuer l'effet de charge, une technique consiste à bombarder l'échantillon semiconducteur ou isolant avec un flux d'électrons à intensité et énergie cinétique réglables. Ceci va permettre de pratiquement annuler l'effet de charge et de réduire sensiblement la largeur des signaux. Mais le réglage du flux d'électrons compensatoire est fastidieux. Une autre technique peut alors être employée afin de limiter les effets de charges. Le dépôt de l'échantillon sous forme de couche mince sur un support conducteur peut également permettre de diminuer cet effet de charge. Dans notre étude, nous avons déposé les échantillons sur des verres ITO (substrat $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) conducteur servant également d'étalon interne. La méthode de dépôt électrochimique utilisée a conduit à la formation d'un film de catalyseur d'une épaisseur d'environ 0,5 μm . La comparaison des spectres UPS des matériaux TiO_2 P25, Pt/TiO_2 , et $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ déposés sur les verres ITO pourrait rendre compte de modifications des propriétés électroniques. En effet, l'observation d'un déplacement de la bande de valence entre ces différents photocatalyseurs pourrait potentiellement permettre de reconstituer un schéma de transfert électronique en Z.

Caractérisations du support Pt/TiO₂

Notre stratégie de synthèse comportant deux étapes distinctes, il est important de connaître les caractéristiques fines du matériau intermédiaire Pt/TiO₂. En effet, ses informations peuvent être utiles à la compréhension du mécanisme de dépôt de Cu₂O sur les particules de Pt.

I Dosage du Pt déposé sur TiO₂

Dans un premier temps, l'élément Pt déposé sur TiO₂ P25 a été dosé dans sa globalité par deux techniques : la spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) et la spectrométrie de fluorescence X (FX). Les résultats obtenus pour les différents lots de Pt/TiO₂ caractérisés par ICP-OES sont récapitulés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résultats des dosages ICP-OES pour les différents lots Pt/TiO₂

Pt/TiO ₂ Lot	Teneur en Pt désirée (pds%)	Teneur en Pt dosée par ICP-OES (pds%)
A	0,10	0,14 ± 0,01
B	0,50	0,56 ± 0,01
C	1,00	1,00 ± 0,01
D	1,00	0,91 ± 0,01
E	1,00	0,80 ± 0,02
F	2,00	2,40 ± 0,01

Les écarts entre la teneur en platine visée et la teneur mesurée observés pour les lots D et E sembleraient provenir de la nature hygroscopique du précurseur de platine H₂PtCl₆, xH₂O. En effet, lors de ces préparations, le précurseur n'était pas conservé en armoire de dessiccation. Par la suite (à partir du lot G), des précautions ont été prise pour palier au caractère hygroscopique de l'acide hexachloroplatinique. En revanche, l'écart observé pour le lot F est sûrement dû à une erreur de manipulation lors de la préparation de la solution de précurseur. D'autres lots de Pt/TiO₂ ont été caractérisés par FX, les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Résultats des dosages FX pour les différents lots Pt/TiO₂

Pt/TiO ₂ Lot	Teneur en Pt désirée (pds%)	Teneur en Pt dosée par FX (pds%)
G	2,00	1,82 ± 0,36
H	3,00	2,63 ± 0,53
I	3,00	2,70 ± 0,54
J	3,00	2,63 ± 0,53
K	4,00	3,45 ± 0,69

Afin de mieux comprendre ces résultats et de révéler des tendances, la teneur en Pt dosée est tracée en fonction de la teneur désirée. Le tracé de la moyenne mesurée en comparaison à la droite idéale est alors considéré. Le graphique obtenu est présenté sur la Figure 12. Les teneurs dosées pour des lots pères allant servir à la conception d'autres composites (chapitre 5) sont également sur le graphique.

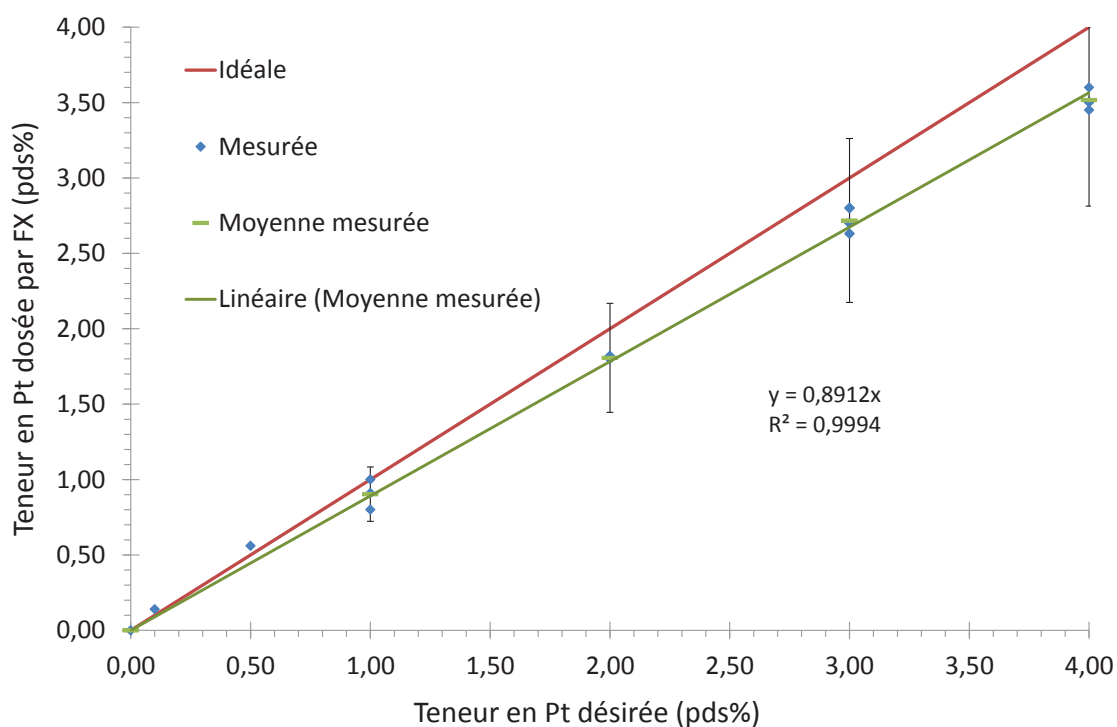


Figure 12 : Teneur en platine dosée par FX en fonction de la teneur en platine désirée

Sur ce graphique, une dérive de la moyenne mesurée par rapport à la droite idéale est observée. Celle-ci ne semble pas due à l'incertitude élevée de la technique de mesure.

En effet, elle s'intensifie avec l'augmentation de la teneur en Pt. De prime abord, cette déviation pourrait être attribuée à un effet de matrice. Néanmoins, la méthode semi-quantitative utilisée pour le dosage permet de s'affranchir des effets de matrices généralement observé en FX quantitative. De plus, il est important de noter que ces 10 lots de Pt/TiO₂ ont été préparés dans un intervalle de temps restreint (15 jours) avec deux lots précurseurs conditionnés en lot de 5 g et soigneusement conservés dans une armoire à dessiccation. Ainsi, la possible sous-estimation de la concentration en précurseur due à son caractère hygroscopique semble enrayée. Enfin, l'augmentation de l'écart entre la teneur dosée et la teneur désirée semblerait donc provenir de l'interférence du Pt avec TiO₂ concernant l'absorption de la lumière. Les spectres d'absorption de 4 lots de Pt/TiO₂ contenant des teneurs différents en Pt sont présentés et comparés au spectre de TiO₂ P25 sur la Figure 13.

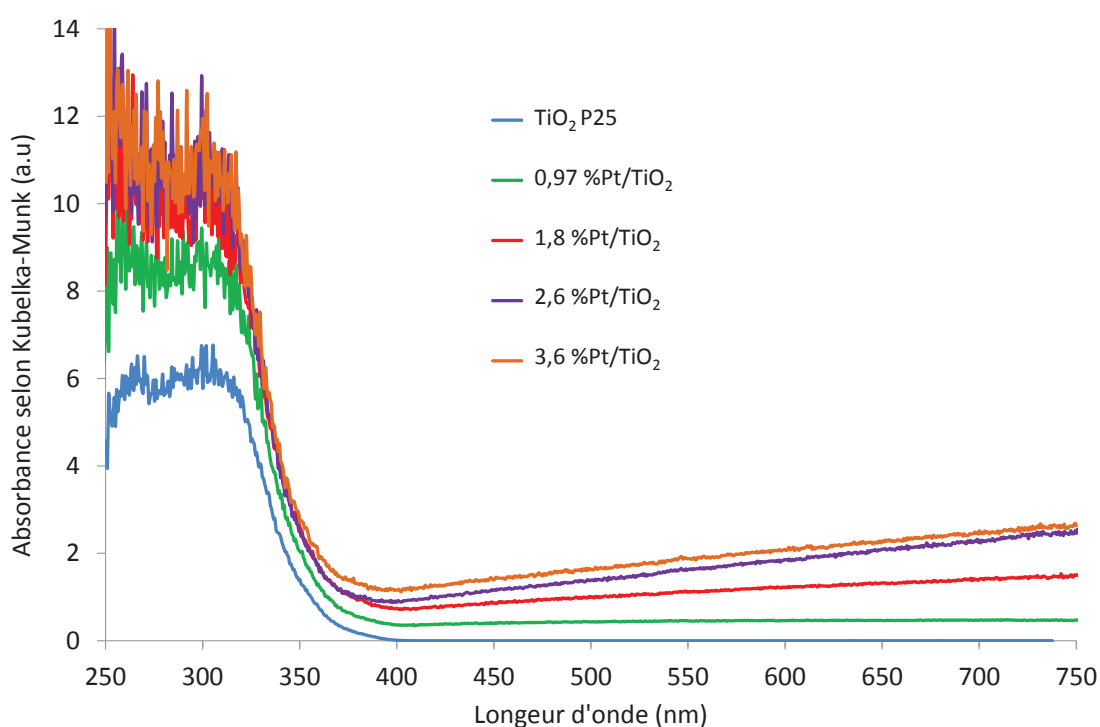


Figure 13 : Spectres d'absorption mesurés en SRD pour différentes teneurs en Pt.

Plus la quantité de platine déposé est importante, plus l'interférence créée augmente, engendrant ainsi un ralentissement de la cinétique de dépôt. Il aurait donc été opportun d'allonger le temps d'irradiation en fonction de la teneur désirée. Néanmoins, les valeurs exactes étant maintenant connues, elles seront prises en compte par la suite. Les teneurs en élément platine étant maintenant connues pour les différents lots de supports Pt/TiO₂, la suite de l'étude s'intéresse à la morphologie, la taille et la répartition des nanoparticules de Pt déposées sur TiO₂ P25.

II Morphologie et taille des particules de Pt déposées

Les mesures de tailles de particules de Pt déposées sur TiO₂ ont été réalisées manuellement par la méthode de Feret¹² grâce au logiciel ImageJ et sont présentée dans le Tableau 5. Le diamètre de Feret correspond à la distance entre deux tangentes au contour apparent de la particule menées parallèlement à une distance fixe. Le pas de mesure est de 0,5 nm. Un modèle d'affinement de distribution de Gauss est utilisé pour obtenir la distribution en taille des particules de platine. Plusieurs distributions de Gauss peuvent être nécessaires pour affiner la distribution en taille des particules. Une étude technique interne a révélé que la mesure manuelle possède une reproductibilité intra-laboratoire de l'ordre de 15%.

Tableau 5 : Synthèse des résultats d'analyse MET obtenus pour différents lots de Pt/TiO₂

Pt/TiO ₂ Lot	Teneur en Pt dosée (pds%)	Homogénéité de la répartition	Nombre de particules comptées	Présence d'amas	Taille moyenne des particules (nm)	Gamme de taille (nm)	Ecart type
A	0,14	+	230	-	1,9	0,8 - 6,0	0,8
B	0,56	-	447	+	3,1	0,7 - 8,1	1,1
C	1,00	-	233	++	3,2	0,8 - 7,3	1,1
D	0,91	-	408	++	3,7	1,6 - 6,9	0,9
E	0,80	+	426	-	3,5	1,7 - 6,9	0,8
F	2,40	+	493	-	4,1	1,5 - 8,6	1,1
G	1,82	-	212	-	2,7	0,7 - 5	0,8
H	2,63	+	213	+	2,8	1,2 - 6,9	0,9
K	3,45	+	219	+	3,2	1,2 - 6,6	1,1

La comparaison des lots D et E révèle des tailles de particules identiques mais des répartitions différentes. En effet, la présence d'un nombre important d'amas a été constatée pour le lot D comme le montrent les clichés de la Figure 14.

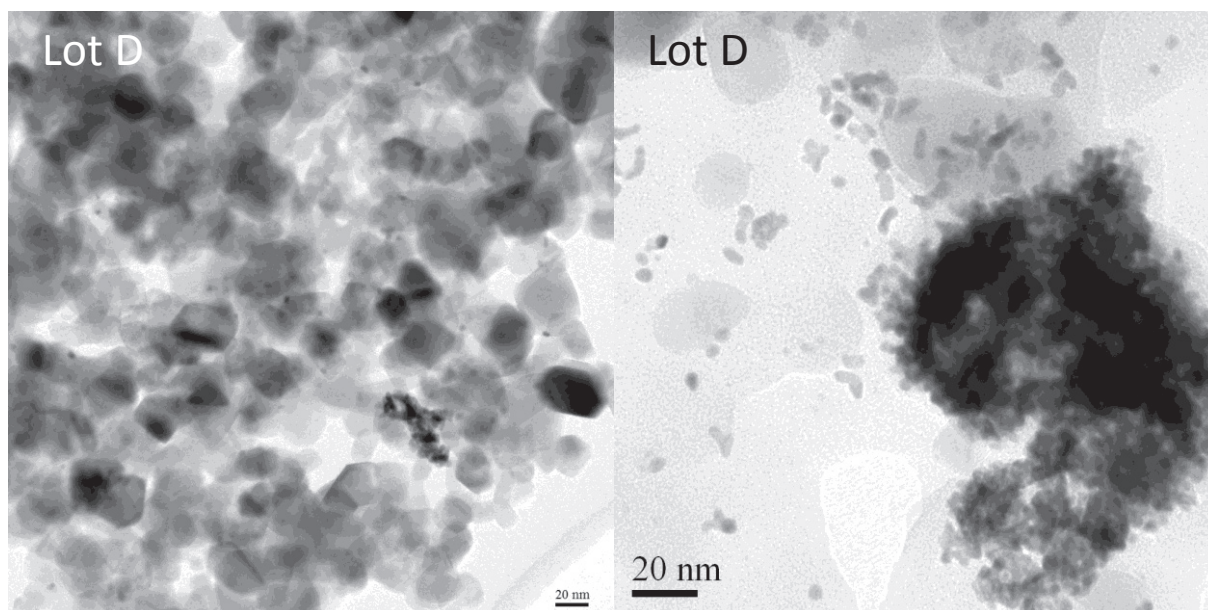


Figure 14 : Clichés MET représentatifs du lot D 1%Pt/TiO₂ obtenu par ajout du précurseur de Pt en une fois, un amas de particules est observé sur le cliché de droite

Par contre le lot E, contenant la même quantité de Pt, ne présente pas ce type d'amas comme le montrent les clichés de la Figure 15.

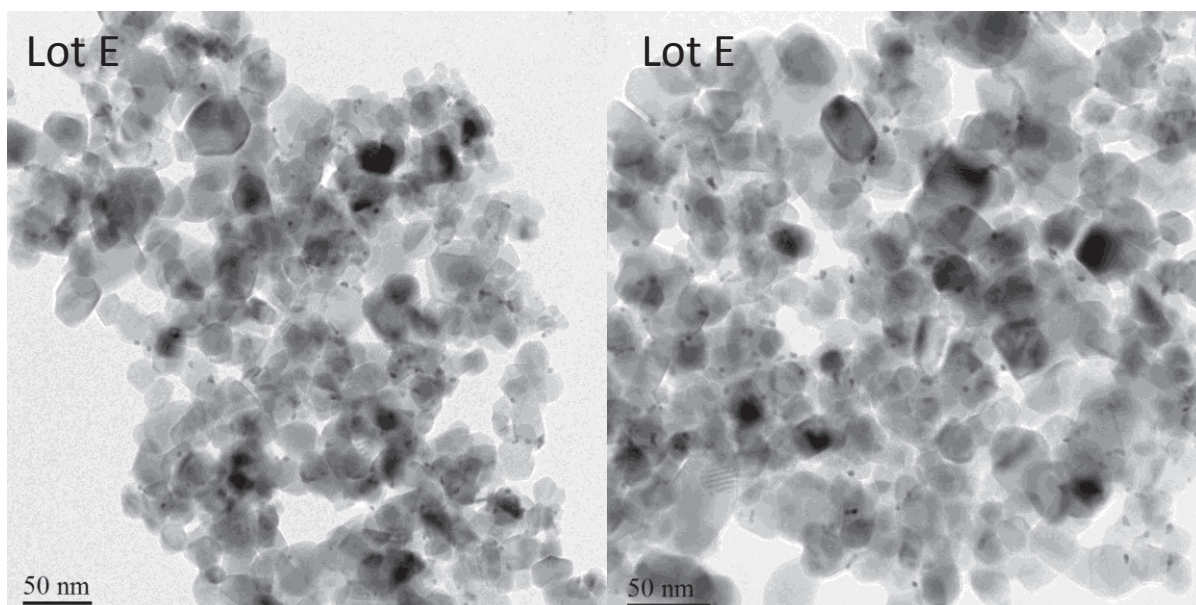


Figure 15 : Clichés MET représentatifs du lot E 1%Pt/TiO₂ obtenu par ajout progressif du précurseur de Pt, ils montrent une répartition homogène des particules à la surface de TiO₂

En réalité, l'observation de ce type d'amas pour les lots B, C et D a permis l'optimisation de la méthode de photodépôt du platine qui n'était pas ajouté progressivement pour ces préparations de Pt/TiO₂. Les lots E, F, G, H, I, J et K sont eux issus d'un ajout progressif du précurseur de platine à l'aide d'un pousse-seringue. L'ajout progressif du précurseur de Pt semble conduire à une répartition des nanoparticules plus homogène pour les teneurs en Pt inférieures à 2,4 pds%. En effet, au-delà de cette teneur, la présence d'amas a été constatée (lots H et K). Ceci est potentiellement dû à une concentration de particules élevée à la surface de TiO₂, ces dernières étant plus nombreuses finissent par se rapprocher (surconcentration locale).

D'après la Figure 16, pour une teneur en platine comprise entre 0,5 et 3,45 pds%, la taille des particules métalliques déposées sur TiO₂ P25 oscille autour de 3 nm.

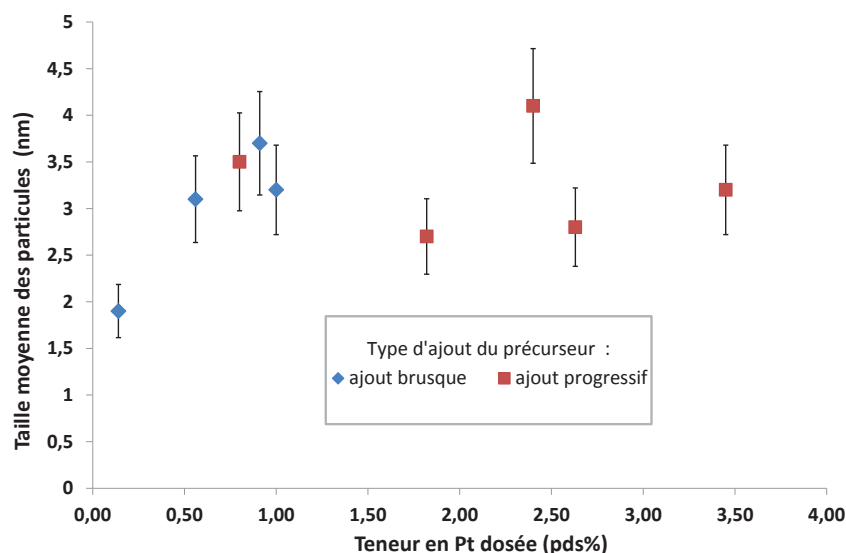


Figure 16 : Taille moyenne des particules de Pt déposées sur TiO₂ en fonction de la teneur en Pt

L'ajout progressif ne semble pas avoir d'influence sur la taille des particules. Il n'a d'influence que sur l'agglomération des particules de Pt sous forme d'amas à la surface des cristaux de TiO₂ P25.

D'après la Figure 16, la taille des particules augmente avec la teneur en Pt entre 0 à 0,5% puis il y a un palier à 3 nm. En conséquence, entre 0,5 et 3,5 pds%, le nombre de particules de Pt en surface augmente. Il y aurait donc 3 fois plus de particules de Pt sur le 3,5 pds% que sur le 0,8%. Le dépôt de Cu₂O se fera sur les particules de Pt à flux de photons identique et donc densités d'électrons de surface identiques. Le nombre d'électrons injectés par particule de Pt sera différent selon la teneur en platine. Celui-ci sera 3 fois plus faible pour le lot K (3,5%) que pour le lot E (0,8%). De plus, comme vu précédemment, pour les teneurs supérieures à 2pds% de Pt, il y existe une compétition d'absorption de la lumière marquée entre TiO₂ et les

particules de Pt. Cette compétition conduit à une diminution du nombre d'électrons photogénérés au sein de TiO_2 . Combiné à un nombre de particules plus important, la densité électronique serait inversement proportionnelle à la teneur en Pt. Ainsi, celle-ci serait plus faible pour le lot K (3,5%) que pour le lot E (0,8%) par exemple.

La teneur en platine et les caractéristiques des particules associées étant maintenant définies, il est nécessaire d'étudier la nature chimique du platine déposé afin de confirmer ou non son état métallique.

III Nature chimique du Pt déposé sur TiO_2

Le platine élémentaire a été dosé dans sa globalité par ICP-OES et FX. De manière générale, le dépôt de platine sur TiO_2 semble (quasi)quantitatif. La seconde étape de caractérisation du support Pt/ TiO_2 consiste à analyser sous quelle(s) forme(s) chimique(s) se présente le platine déposé. Pour ce faire, deux techniques spectroscopiques ont été combinées. Le platine de surface et d'extrême surface va être analysé par spectroscopie de photoélectrons X et adsorption de molécules sonde par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier respectivement.

1 Caractérisation du Pt de surface par XPS

Un protocole d'analyse particulier a été mis en place pour l'analyse de nos matériaux afin d'avoir une analyse la plus pertinente possible, c'est à dire non perturbée par une possible réduction sous faisceau à laquelle peut parfois conduire l'analyse XPS. Ce protocole impose un premier scan du platine et un scan identique en fin d'analyse qui sera comparé au premier afin de vérifier la possible réduction de l'élément considéré au cours de l'analyse. A noter que l'analyse sous ultravide, imposée par l'XPS, peut tout de même laisser une part d'inconnu sur la nature exacte des éléments dans des conditions de pression réelles, c'est-à-dire, à pression atmosphérique.

La calibration des spectres a été réalisée sur le carbone de contamination à 284,6 eV. Comme le montre la Figure 17, les spectres obtenus du titane Ti 2p sont conformes au signal attendu pour du TiO_2 de par leur signature spectrale et une énergie de liaison du pic principal Ti 2p_{3/2} de 458,3 eV¹³ pour tous les échantillons Pt/ TiO_2 analysés.

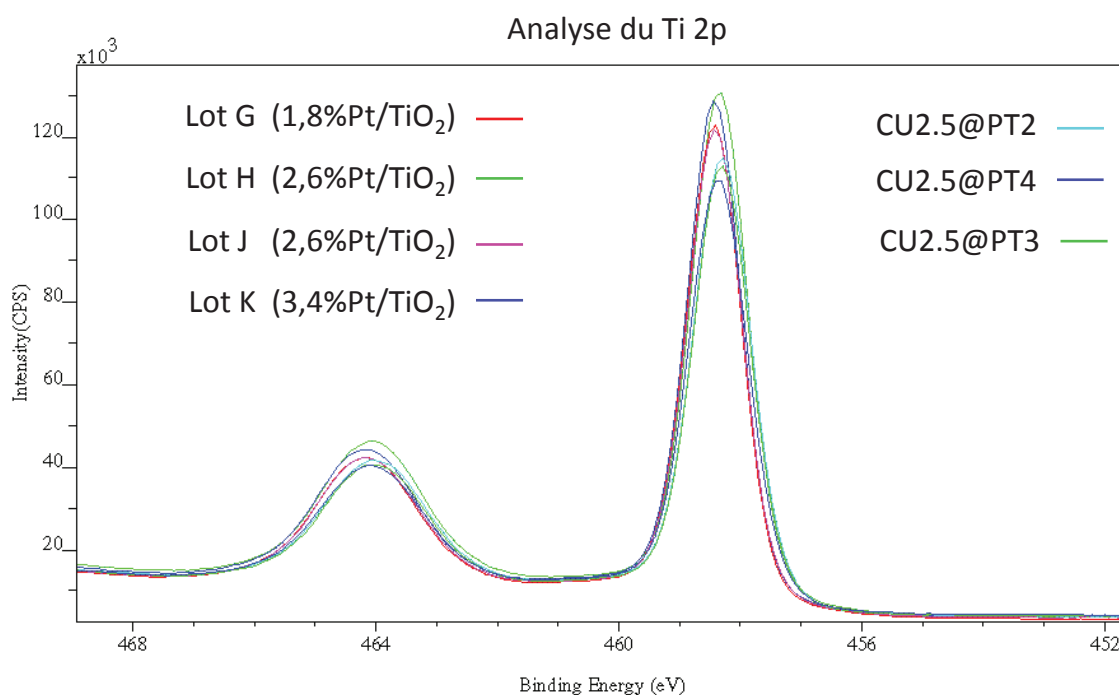


Figure 17 : Spectres XPS du Ti 2p obtenus pour les lots de Pt/TiO₂ G, H, J et K

A noter que, en raison de la résolution de l'appareillage et selon la norme ISO 15472/2010¹⁴, une différence de 0,1 - 0,2 eV n'est pas significative, aucune interprétation particulière ne doit lui être donnée. D'après la Figure 18, le spectre du Ti 2p enregistré pour le lot D (1% Pt/TiO₂ synthétisé par ajout non-progressif du précurseur de platine) présente les mêmes caractéristiques.

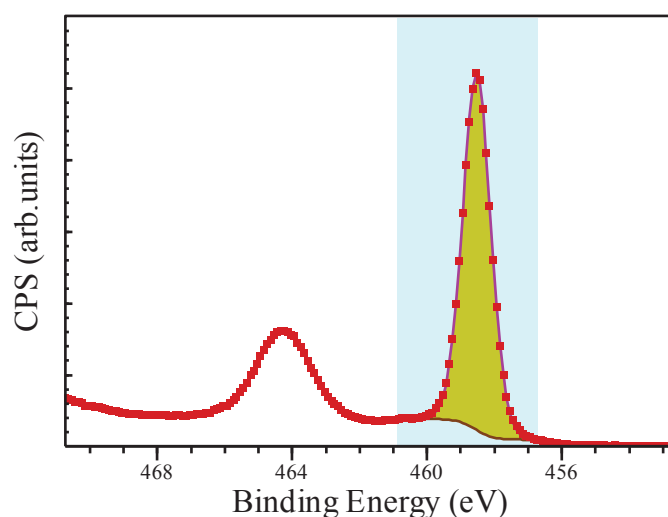


Figure 18 : Spectres XPS du Ti 2p obtenu pour le lot D (synthétisé par ajout non-progressif)

L'ajout progressif du précurseur ne semble pas modifier la nature chimique de TiO₂. L'analyse du Pt s'est également révélée conforme à nos attentes pour les lots synthétisés par ajout progressif du précurseur, le Pt en surface de TiO₂ est au degré d'oxydation 0. En effet,

les spectres obtenus pour les lots G, H, J et K pour l'émission du Pt 4f, présentés sur la Figure 19, comportent tous un doublet simple avec une forte asymétrie, signature du Pt réduit.

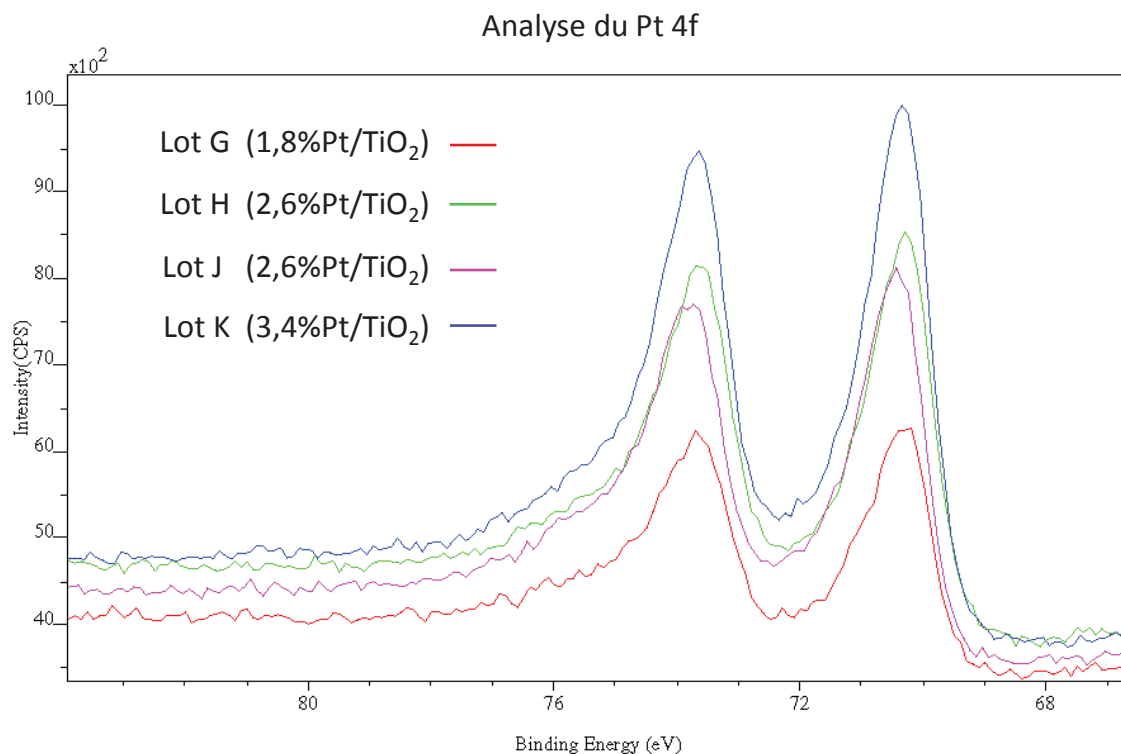


Figure 19 : Spectres XPS du Pt 4f obtenus pour les lots de Pt/TiO₂ G, H, J et K

La position de la composante principale Pt 4f_{7/2} aux alentours de 70,4 eV¹⁵ renforce cette interprétation. Par contre, comme le montre la Figure 20, une composante supplémentaire, à 72,1 eV, apparaît sur le spectre du Pt 4f enregistré pour le lot D synthétisé par ajout non progressif du précurseur de platine.

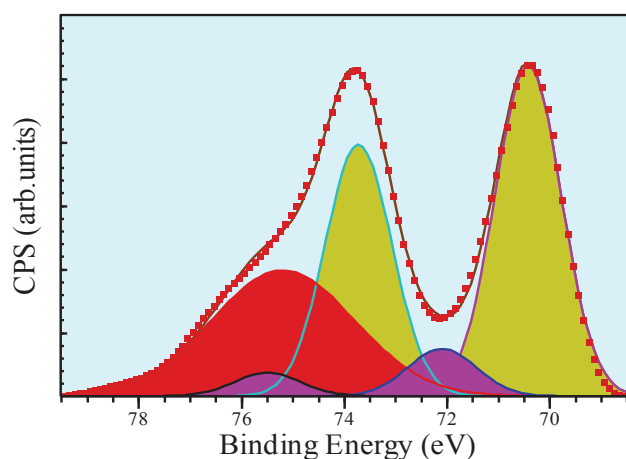


Figure 20 : Spectres XPS du Pt 4f obtenu pour le lot D (synthétisé par ajout non-progressif)

Selon la littérature, cette contribution peut être attribuée à la présence d'une quantité de Pt déficitaire en électrons de type Pt²⁺. En effet, Dembowski *et al.* l'attribuent à PtS¹⁶, Bancroft

et al. à du PtO^{17} , et Katrib *et al.* à la présence de Pt^{2+} sous forme de $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_4)^{18}$. Après décomposition, il semblerait que 10 pds% du Pt ne soit pas totalement réduit, il pourrait être sous forme PtO ou encore $\text{Pt}(\text{OH})_2^{19}$. Il semblerait que l'ajout non progressif du précurseur de Pt conduise à une réduction incomplète d'une partie du platine cette composante n'étant pas observée pour les échantillons préparés par ajout progressif de plus à des teneurs plus importantes en Pt.

La quantification des éléments présents à la surface des lots préparés par ajout progressif d' H_2PtCl_6 a été effectuée sur les spectres résultant d'un temps d'acquisition long permettant ainsi d'avoir un signal mieux résolu. Les résultats en pourcentages massiques sont donnés dans le Tableau 6 et estimés avec une erreur relative maximale de $\pm 10\%$ sur une moyenne de deux prises d'essai.

Tableau 6 : Quantification XPS des éléments (pds%) présents en surface de différents lots Pt/TiO_2 préparés par ajout progressif de précurseur

Lot (pds% de Pt)	Ti	Pt	C	O	Pt/Ti	$\text{Pt}_{\text{xps}}/\text{Pt}_{\text{volume}}$
G (1,8)	41,9	3,1	11,45	43,55	0,074	1,72
H (2,6)	41,85	4,5	10,1	43,55	0,107	1,73
J (2,6)	41,4	4,7	10,65	43,25	0,113	1,8
K (3,4)	40,65	5,95	10,7	42,7	0,146	1,75

La quantification du titane a été réalisée à partir des deux pics principaux du Ti 2p (entre 450 et 470 eV) pour tous les échantillons. Le ratio entre le platine de surface quantifié par XPS et la teneur en platine donnée en FX a également été calculé. Pour les quatre échantillons, la teneur en Pt mesurée par XPS est supérieure à la teneur visée et mesurée en FX. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, le Pt est déposé en surface de TiO_2 . L'analyse FX révèle quant à elle la teneur dans tout l'échantillon (bulk) alors que la technique XPS analyse la surface de l'échantillon à une profondeur allant de 5 à 10 nm. Ainsi, les ratios $\text{Pt}_{\text{XPS}}/\text{Pt}_{\text{volume}}$ sont supérieurs à 1. Ce ratio restant constant à teneur croissante en platine et la densité surfacique de Pt augmentant, il semblerait que la dispersion du métal soit identique pour les 4 lots Pt/TiO_2 . En effet, la microscopie avait révélé des tailles de particules très proches pour les lots G (2,7 nm), H (2,8 nm) et K (3,2 nm) avec des écarts types de distributions compris entre 0,8 et 1,1.

D'après ces analyses, il semblerait que l'ajout progressif du précurseur ait également un impact positif sur la réduction de platine. En effet, l'analyse du catalyseur 1% Pt/TiO_2 , bien

qu'étant le moins concentré en platine, préparé par ajout non progressif d' H_2PtCl_6 révèle la présence de Pt non-réduit à hauteur de 10 pds% du platine total. Par contre, les spectres des quatre autres lots plus concentrés en platine, préparés par ajout progressif de précurseur pour un temps d'irradiation identique au lot 1%Pt/TiO₂, ne présentent pas de composante du Pt 4f à 72,1eV. Afin de vérifier ces tendances, l'analyse du platine a également été effectuée par adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La présence de platine à l'état partiellement réduit pourrait diminuer la densité électronique en surface du platine par rapport à celle espérée pour réaliser le dépôt de cuivre.

2 Caractérisation des Pt d'extrême surface par adsorption de CO suivie par spectroscopie FTIR

L'adsorption de molécules sondes semble également être une stratégie permettant d'attester du recouvrement des particules de Pt par SC2. Entre autres, cette technique permet de connaître le degré d'oxydation des éléments déposés en surface de TiO₂. Afin d'attester du caractère métallique après synthèse de ces particules de Pt déposées sur TiO₂, des analyses en adsorption de CO suivie par spectroscopie FTIR sur ces matériaux ont été menées. La présence de Pt partiellement réduit avait été constatée lors de l'analyse XPS du lot 1%Pt/TiO₂ préparé par ajout non progressif de précurseur de platine. En revanche, l'analyse des échantillons à teneurs plus élevées en platine et préparés par ajout progressif, ont fait état de la présence de Pt⁰ uniquement. L'adsorption de CO suivie par FTIR devrait permettre de confirmer cette tendance. La Figure 21 présente les spectres obtenus pour les lots 1% Pt/TiO₂ D (synthétisé ajout non progressif) et E (synthétisé par ajout progressif).

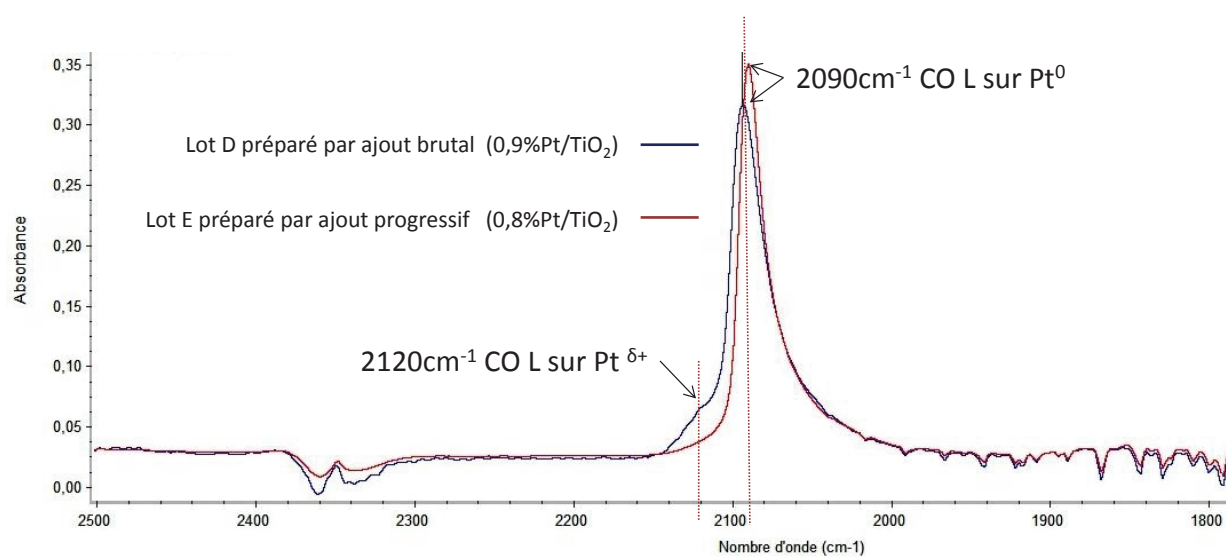


Figure 21 : Spectre FTIR obtenus en adsorption de CO sur les lot D et E (1%Pt/TiO₂)

Sur le spectre bleu, correspondant au lot préparé par ajout non progressif, deux bandes de vibration des CO linéaires apparaissent : une à 2095 cm^{-1} pour ceux adsorbés sur Pt^0 ²⁰ et une à 2125 cm^{-1} pour ceux adsorbés sur $\text{Pt}^{\delta+}$ ²¹. En revanche, sur le spectre rouge, correspondant à la préparation par ajout progressif, seule la bande de vibration des CO linéaires sur Pt^0 apparaît.

Ces observations confirment les informations recueillies lors de l'analyse XPS. L'ajout progressif semble permettre au platine de se réduire complètement en ne formant pas d'amas de particules. Néanmoins, le dépôt de SC2 se faisant sous irradiation, le $\text{Pt}^{\delta+}$ pouvant exister en surface sera a priori à nouveau réduit sous sa forme métallique. L'optimisation des paramètres de synthèse ainsi que les tests préliminaires de réduction des carbonates (présentés dans le chapitre 4) ont été réalisés avec un lot 1%Pt/TiO₂ préparé par ajout non progressif. Néanmoins, les lots de composite Cu₂O@Pt/TiO₂ testés en réduction photocatalytique de CO₂ ont été synthétisés avec des Pt/TiO₂ préparés par ajout progressif de précurseur. Ces derniers n'ont pas été caractérisés par adsorption de CO suivis par FTIR mais les résultats d'analyse XPS montrent la présence de Pt à l'état métallique pour tous les lots. Ces analyses ont également révélée des dispersions identiques pour cet élément quel que soit la quantité de Pt. En effet, les clichés MET avaient révélés des tailles de particules presque identiques.

IV Conclusions : validation de la méthode de préparation du support Pt/TiO₂

La synthèse du matériau Cu₂O@Pt/TiO₂ se divisant en deux étapes distinctes, il semblait nécessaire de caractériser en premier lieu le système Pt/TiO₂. Dans un premier temps, l'élément Pt déposé sur TiO₂ P25 a été dosé dans sa globalité par deux techniques spectrométriques : la spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) et la spectrométrie de fluorescence X (FX). Ces deux techniques ayant une fiabilité identique pour le dosage du Pt (<10 pds%) sur TiO₂, les teneurs en Pt des différents lots peuvent être comparées aisément. Pour les teneurs en Pt désirées supérieures à 2%, il semblerait que des phénomènes d'interférences du métal avec TiO₂ apparaissent quant à l'absorption de lumière. Ces processus ralentissent la cinétique de dépôt. Ainsi, pour un temps d'irradiation identique, plus la teneur en Pt est importante plus la concentration réellement déposée s'éloigne de la teneur désirée.

La deuxième phase de caractérisation consiste à décrire les particules de Pt déposées à la surface des cristaux de TiO_2 . Pour ce faire, des analyses en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur différents échantillons. La taille moyenne des particules augmente entre 0,1 % et 0,5 % de Pt, passant 2 à 3 nm. Ensuite, pour les teneurs plus importantes, elle semble stagner à cette valeur. Cependant, des différences concernant la répartition des particules sur la surface ont été remarquées en fonction du mode de préparation. L'ajout non progressif d'acide hexachloroplatinique lors de la synthèse de Pt/TiO_2 semble provoquer l'agglomération de particules sous forme d'amas à différents endroits de la surface. Cependant, d'après les clichés MET, l'ajout progressif de précurseur conduirait à une répartition homogène des particules sur toute la surface, évitant ainsi la formation d'amas. Ce mode de synthèse a donc été employé pour la fabrication des lots pères Pt/TiO_2 des composites $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ testés en réduction de CO_2 . En effet, l'absence d'amas permettrait d'augmenter la surface active du catalyseur. Enfin, la nature chimique du platine et plus particulièrement son degré d'oxydation ont été caractérisés par XPS et adsorption de CO suivie par FTIR. Les deux techniques semblent en accord. Les analyses des lots de Pt/TiO_2 préparés par ajout progressif de précurseur font état de la présence de Pt à l'état zéro uniquement. Quant aux lots préparés par ajout non progressif, les analyses (XPS et IR-CO) montrent la présence de Pt^0 et $\text{Pt}^{\delta+}$ (réduite de façon incomplète). Cette proportion de platine est estimée à 0,09 pds% pour un lot de Pt/TiO_2 chargé à 0,9 pds% soit 10% du Pt total. L'ajout progressif de précurseur de platine au cours de la synthèse de Pt/TiO_2 permettrait donc de réduire totalement le Pt qui se déposerait de façon homogène sous forme de nanoparticules de 3 nm environ sur toute la surface de TiO_2 . Cette méthode a donc été choisie pour la synthèse des lots de 5 g de $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ testés en réduction de CO_2 afin de maximiser le nombre de sites comportant des hétérojonctions SC2-M-SC1. La suite de ce chapitre présente donc les caractérisations, par ces mêmes techniques analytiques, effectuées sur les systèmes $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$. Des caractérisations physiques et optiques ont également été réalisées afin de comprendre les propriétés des matériaux finaux.

Caractérisations du composite

$\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$

Cette dernière partie du chapitre concerne la caractérisation du matériau final $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$. Dans un premier temps, le dosage de l'élément cuivre a été réalisé par ICP-OES et FX comme pour l'élément platine précédemment. Ensuite, une étude XPS a été entreprise afin de déterminer la nature du cuivre déposé c'est-à-dire son degré d'oxydation. Le suivi des ratios Pt/Ti et $\text{Pt}_{\text{XPS}}/\text{Pt}_{\text{volume}}$ devrait permettre d'évaluer le recouvrement des particules de Pt par Cu_2O . Enfin, des analyses XAS ex et in-situ ont été opérées en vue de mieux comprendre ce système composite.

I Dosage du cuivre déposé sur Pt/TiO_2

La première étape de caractérisation de tout matériau réside dans le dosage des éléments incorporés réalisé ici par ICP-OES et FX.

Les résultats des dosages du cuivre par ICP-OES ainsi que les conditions d'obtention des matériaux analysés sont répertoriés dans le Tableau 7. La teneur visée en cuivre pour ces matériaux était de 2,5 pds% déposée sur 1% Pt/TiO_2 (lot C) soit des composites nommés $\text{CU2.5}@PT1$. Les résultats obtenus pour les lots préparés lors de la phase d'optimisation des paramètres de synthèse présentée dans le chapitre 2 (flux de photons, quantité d'isopropanol et température) y sont présentés. Ainsi, l'évolution du taux de recouvrement en fonction du flux de photons avait été étudié par comparaison des vitesses de production d' H_2 (issu de la déshydrogénation de l'isopropanol, indicateur de l'accès au platine) observées aux cours des synthèses des lots M (100% du flux de photon maximal), P (18% du flux de photon maximal) et U (à l'obscurité). La comparaison des synthèses des matériaux M, L et O a montré que les faibles températures pouvaient conduire à un meilleur recouvrement du platine. Enfin, le suivi des synthèses des composites R, S et T a mis en avant le bénéfice apporté par une faible concentration d'isopropanol sur le recouvrement du Pt.

Tableau 7 : Résultats des dosages ICP-OES pour les différents lots CU2.5@PT1

Cu ₂ O@1%Pt/TiO ₂ Lot	Quantité d'isopropanol (vol%)	Température (°C)	Intensité lumineuse	Teneur en Cu dosée par ICP-OES (pds%)
L	50	10	Maximale	2,22 ± 0,01
M	50	25	Maximale (100%)	2,18 ± 0,01
O	50	47	Maximale	2,19 ± 0,01
P	50	25	18%	2,26 ± 0,03
Q	5	25	Maximale	2,20 ± 0,02
R	1	25	Maximale	2,08 ± 0,01
S	50	25	Maximale	2,16 ± 0,02
T	90	25	Maximale	2,00 ± 0,03
U	50	25	Nulle	0,25 ± 0,01
V	0	25	Maximale	0,62 ± 0,01

Plusieurs informations peuvent d'ores et déjà être extraites de ces résultats. Dans un premier temps, la comparaison des lots L à T révèle des teneurs identiques en cuivre pour des conditions de synthèse différentes. Il est donc maintenant clair que la quantité d'isopropanol, la température et l'intensité lumineuse n'influencent que le recouvrement sélectif des particules de Pt mais pas la quantité de cuivre déposée in fine. Ensuite, la très faible teneur en cuivre de l'échantillon U préparé à l'obscurité met en avant le caractère indispensable de l'irradiation pour le dépôt de Cu₂O. De plus, cette faible quantité de cuivre semblerait correspondre à des restes de précurseurs nitrate de cuivre (II) en interaction avec la surface de Pt/TiO₂. Une faible quantité de précurseur reste à la surface de TiO₂ sans avoir subi de réaction.

Enfin, l'analyse du lot V illustre la nette amélioration apportée par la présence d'isopropanol quant au processus de photodépôt de l'oxyde de cuivre. L'ajout de seulement 1 vol% d'isopropanol (lot R) permet de multiplier la teneur en cuivre dans le matériau final par 3,4 par rapport au composite obtenu sans utiliser d'agent sacrificiel. Le ratio molaire entre le cuivre et l'isopropanol est alors de 0,01.

Lorsque le système est irradié en l'absence d'isopropanol la quantité de cuivre déposée est de 0,6 pds% ce qui reste supérieur à la quantité de cuivre déposée lors de la synthèse à l'obscurité en présence d'isopropanol. La présence de lumière est indispensable mais pas celle de l'isopropanol. Le processus d'oxydoréduction semble se tourner vers un autre agent sacrificiel en l'absence d'isopropanol, l'eau. L'oxydation de l'eau étant moins favorable que celle de l'isopropanol, la cinétique de dépôt serait ralentie. Ainsi, pour déposer la quantité de cuivre désirée en l'absence d'isopropanol, il serait nécessaire d'allonger le temps d'irradiation.

Les résultats des dosages du cuivre par FX des matériaux synthétisés par lots de 5 g sont répertoriés dans le Tableau 8. Ces composites ont été synthétisés comme décrit dans le chapitre 2, c'est-à-dire dans les mêmes conditions, définies comme optimales, de température, d'intensité lumineuse et de teneur en isopropanol dans le milieu. Seules les teneurs en Pt et Cu ont été modifiées afin d'obtenir une gamme de catalyseurs à tester et comparer en valorisation de CO₂ par photocatalyse. Ces tests sont présentés dans le chapitre suivant.

Tableau 8 : Résultats des dosages FX pour différents lots Cu₂O@Pt/TiO₂

Cu ₂ O@1%Pt/TiO ₂ Lot fils	Pt/TiO ₂ Lot père	Teneur en Pt dosée par FX (pds%)	Teneur en Cu dosée par FX (pds%)
CU2.5@PT2	G	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,4
CU2.5@PT3	H	2,5 ± 0,5	2,1 ± 0,4
CU5@PT3	J	2,5 ± 0,5	4,3 ± 0,9
CU10@PT3	I	2,4 ± 0,5	7,4 ± 1,5
CU2.5@PT4	K	3,3 ± 0,6	2,1 ± 0,4
CU2.5@PT0	/	/	2,3 ± 0,5

En comparant les lots CU2.5@PT2, CU2.5@PT3 et CU2.5@PT4, on remarque que la quantité de cuivre déposée reste la même et ne dépasse pas 2,2 pds% quelle que soit la teneur

en platine. L'écart à la teneur visée semble se creuser pour les teneurs plus élevées. En effet, seulement 77% du cuivre introduit a réellement été déposé sur le composite CU10@PT3.

Afin de mieux comprendre ces résultats et de révéler des tendances, la teneur en Cu dosée est tracée en fonction de la teneur désirée. Le tracé de la moyenne mesurée en comparaison à la droite idéale est alors considéré. Le graphique obtenu est présenté sur la Figure 22.

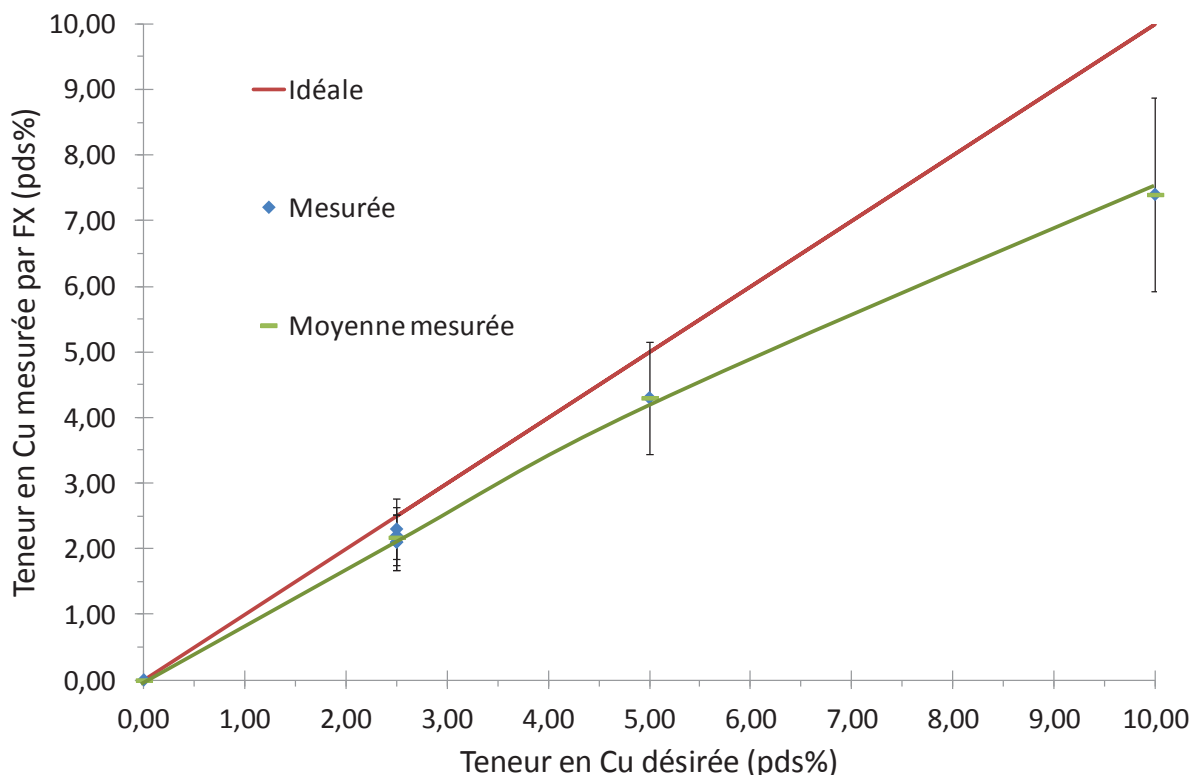


Figure 22 : Teneur en cuivre dosée par FX en fonction de la teneur en cuivre désirée

Comme pour le Pt, le dépôt de Cu s'écarte du dépôt idéal avec l'augmentation de la teneur en Cu. Une compétition d'absorption de la lumière entre le semiconducteur à base de Cu et TiO_2 peut être responsable de cette tendance (voir les spectres d'absorption UV-Visible dans la suite du chapitre). La diminution du nombre de photons absorbés par TiO_2 et donc du nombre d'électrons injectés dans les particules de Pt conduirait à un ralentissement de la cinétique de dépôt du cuivre. Ainsi, plus la teneur en cuivre visée est importante, plus le temps d'irradiation doit l'être.

Les teneurs en cuivre déposée étant précisément connues, des analyses en microscopie électronique en transmission couplée à de l'EDX ont été entreprises afin d'attester ou non d'un recouvrement du platine par une couche à base de cuivre.

II Observation des structures cœur-coquille

Les échantillons sont broyés et dispersés dans l'éthanol sous ultrasons afin d'être déposés sur la grille permettant leur introduction dans la chambre d'analyse. Un porte-objet en Be et une grille en Ni ont été utilisés afin de procéder aux analyses EDS. Les analyses EDS sont basées sur les positions en énergie des raies K, L et M, différentes pour chaque élément. Le Tableau 9 répertorie les positions de ces raies en fonction des éléments recherchés lors des analyses EDX effectuées à IFPEN.

Tableau 9 : Positions en énergie (eV) des différentes raies L et M pour les éléments Pt et Cu

Raie	Pt	Cu
K beta	76,131	8,907
K alpha	66,246	8,041
L beta	11,069	0,948
L alpha	9,441	0,928
M beta	2,127	-
M alpha	2,051	-

Les différents lots $\text{Cu}_x\text{@Pt}_y$ avec $y \neq 0$ ont été analysés par microscopie électronique en transmission couplée EDX afin d'attester d'un recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche à base de cuivre.

Les clichés présentés sur la Figure 23 montrent des particules observées pour le composite $\text{Cu}_{2.5}\text{@Pt}_2$. Ces particules de platine arrondies, parfois coalescées, sont recouvertes d'une couche à base de cuivre.

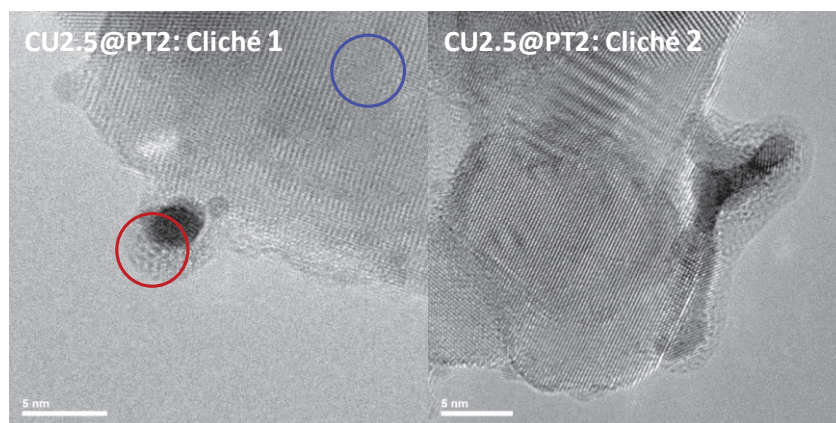


Figure 23 : Clichés de MET représentatifs du composite CU2.5@PT2 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Des analyses EDS ont, en autres, été effectuées sur ces clichés. Les spectres EDX correspondants aux zones cerclées de bleu et de rouge sont présentés sur la Figure 24.

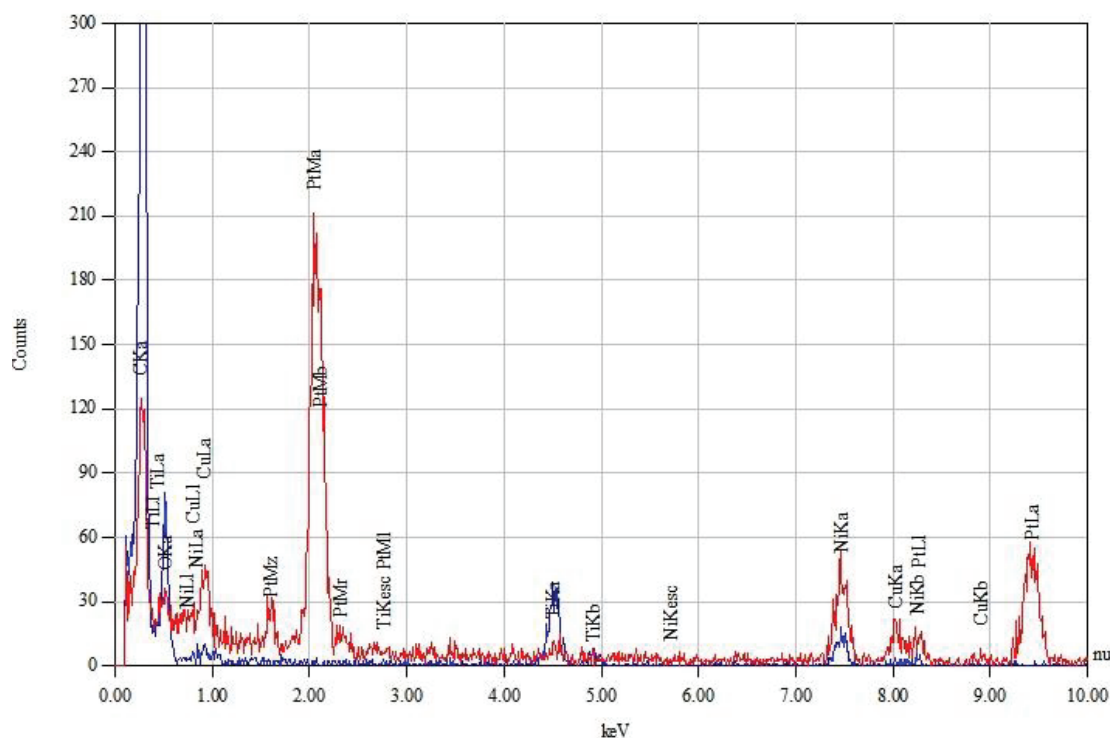


Figure 24 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par les cercles rouge et bleu sur le cliché 1 du composite CU2.5@PT2

Sur le spectre rouge, les raies K et $L\alpha$ du Cu sont identifiées ainsi que les raies $L\alpha$ et M caractéristiques du Pt. L'analyse EDX effectuée sur la zone cerclée de bleu présente des caractéristiques différentes. En effet, seul le signal du support apparait avec les raies K et L du titane.

Les clichés présentés sur la Figure 25 montrent également un recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche à base de cuivre pour le matériau CU2.5@PT3. Le frittage des particules (observés sur le cliché 2) semble plus important. Ce phénomène a été observé à plusieurs reprises.

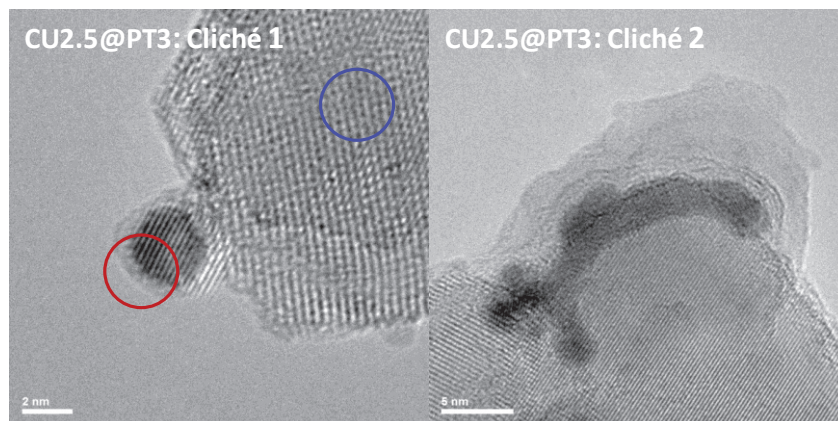


Figure 25 : Clichés de MET représentatifs du composite CU2.5@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Les spectres de la Figure 26 correspondent aux analyses EDX effectuées sur les deux clichés précédents.

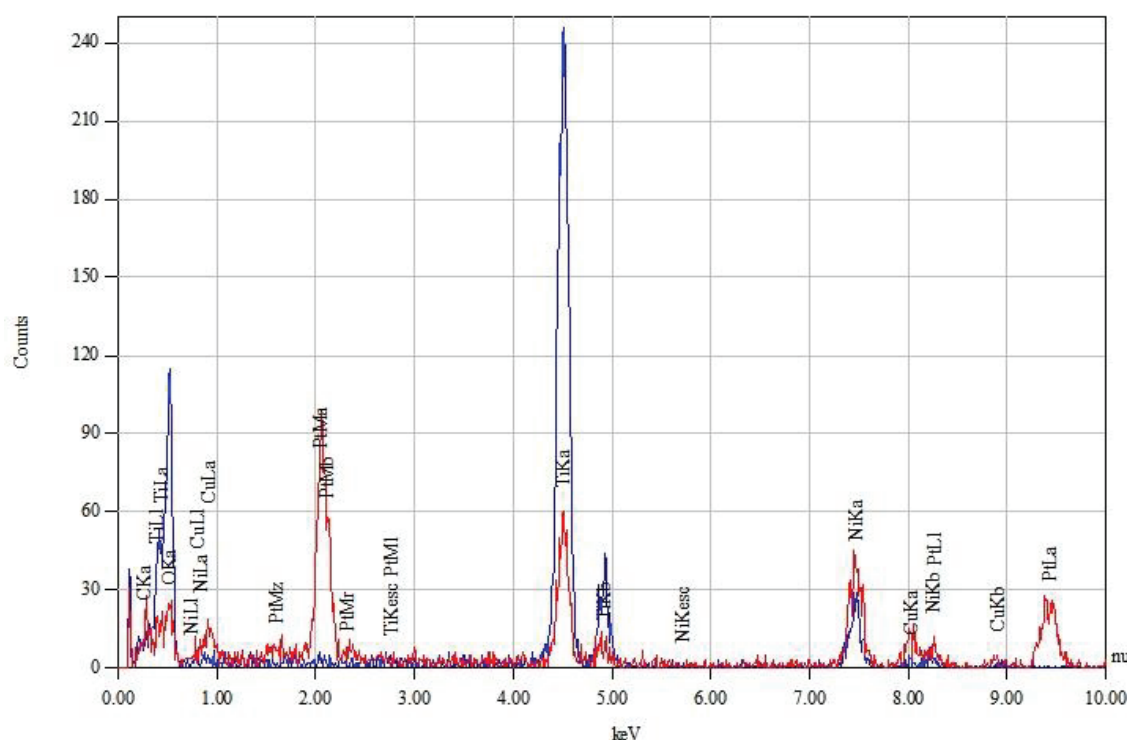


Figure 26 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par les cercles rouge et bleu sur le cliché 1 du composite CU2.5@PT3

Les clichés de Figure 27 sont considérés comme représentatifs de l'échantillon CU5@PT3.

[illegible]

153

Le spectre rouge fait état de la présence des trois éléments Pt, Ti et Cu. Cependant, le spectre bleu rend compte de la présence de cuivre sur TiO_2 en l'absence de Pt. Enfin, le spectre vert est représentatif de TiO_2 nu. Il semblerait que l'augmentation de la teneur en cuivre (de 2,1 à 4,3 pds%) conduise au dépôt d'une partie du cuivre hors des particules de platine.

L'échantillon CU10@PT3, comportant la teneur en Cu la plus élevée (7,4 pds%), a également été analysé par MET-EDX afin de révéler un possible recouvrement des particules de Pt. Deux clichés représentatifs, présentés sur la Figure 29, ont été choisis.

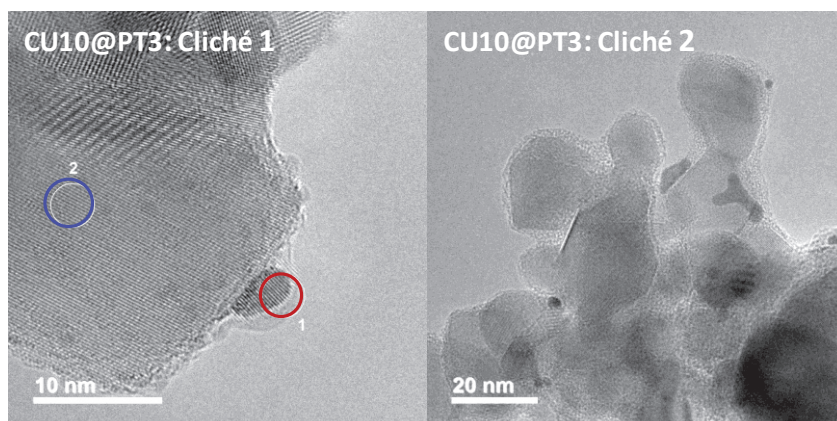


Figure 29 : Clichés de MET représentatifs du composite CU10@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Sur le cliché 2, comme pour le composite CU5@PT3, un enrobage des particules de Pt et des cristaux de TiO_2 est à nouveau observé. Le cliché de gauche représente une particule de Pt recouverte par une couche à base de cuivre. La jonction SC2-Pt- TiO_2 est clairement observée comme pour les composites précédents. Ce contact intime est confirmé par les analyses EDX effectuées sur ce cliché et présenté sur la Figure 30.

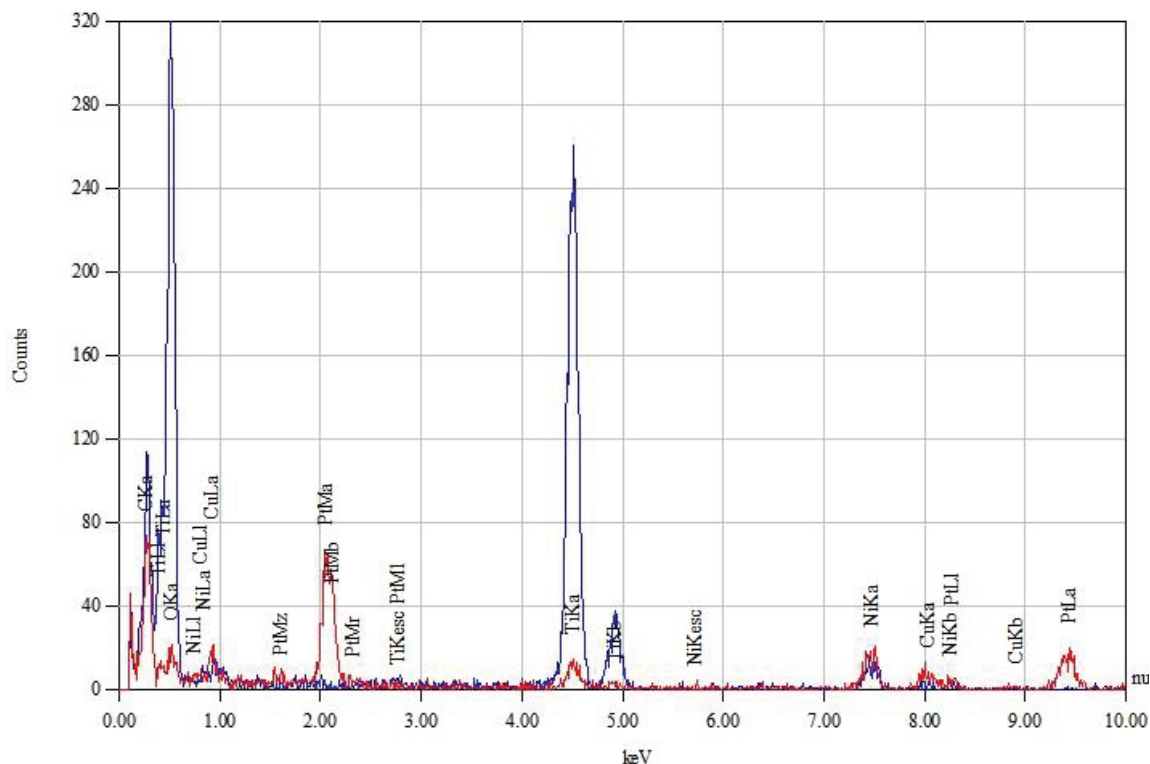


Figure 30 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par les cercles rouge et bleu sur le cliché 1 du composite CU10@PT3

Les signatures des éléments Pt, Cu et Ti présentes sur le spectre rouge confirment l'existence d'un contact intime SC2-M-SC1 au sein de la particule observée sur le cliché 1 du composite CU10@PT3. Par comparaison, on peut voir qu'il existe un contact Cu-Ti dans la zone cerclée de bleu. Ceci confirme que la sélectivité du recouvrement semble diminuer pour les teneurs plus élevées en cuivre.

Enfin, le composite le plus concentré en Pt, CU2.5@PT4, a lui aussi été observée en MET-EDX. Les deux clichés de la Figure 31 ont été choisis pour le représenter.

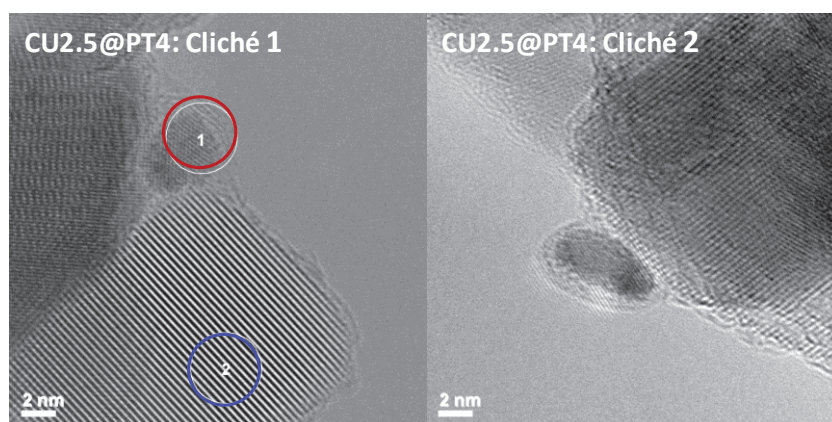


Figure 31 : Clichés de MET représentatifs du composite CU2.5@PT4 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Les deux clichés représentent une particule de Pt déposées sur TiO_2 et recouverte par une couche à base de cuivre. Les spectres EDX, présentés sur la Figure 32, confirment ces observations pour le cliché 1.

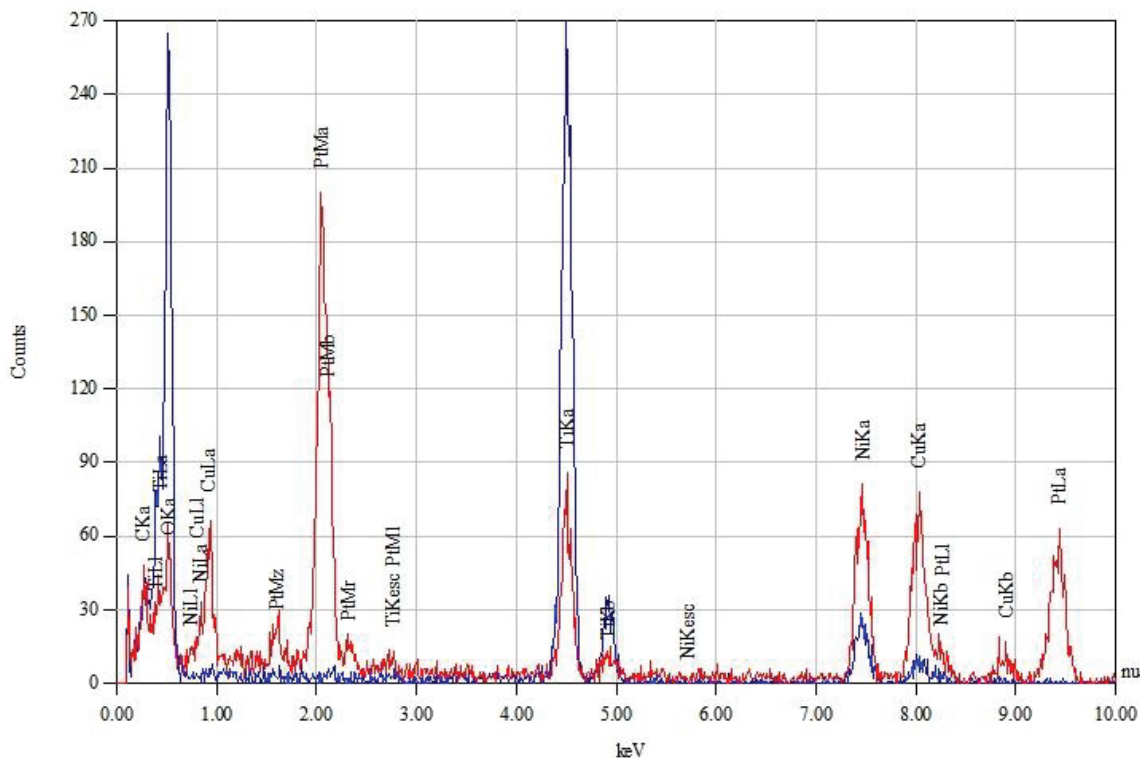


Figure 32 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par les cercles rouge et bleu sur le cliché 1 du composite CU2.5@PT4

A noter que cet échantillon fut en réalité le tout premier à être analysé en MET-EDX. Ainsi, la procédure imposant l'emploi d'un bras en Be n'avait pas encore été mise en place. Le porte-objet en cuivre avait donc été utilisé. Ainsi, la faible quantité de cuivre détectée sur le spectre bleu correspond au signal du cuivre contenu dans le porte-objet. D'ailleurs, la différence avec le spectre rouge, représentatif d'une particule recouverte, est très nette.

Un récapitulatif des résultats de cette étude est présenté dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Résultats des analyses MET-EDS effectuées sur les matériaux Cu₂O@Pt/TiO₂

Cu ₂ O@1%Pt/TiO ₂	Teneur en Pt dosée (pds%)	Teneur en Cu dosée (pds%)	Épaisseur de la couche (nm)	Proportion de particules Pt recouvertes	Présence de Cu sur TiO ₂ seul
CU2.5@PT2	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,4	2 ± 0,3	++	
CU2.5@PT3	2,5 ± 0,5	2,1 ± 0,4	1,5 ± 0,2	+	
CU5@PT3	2,5 ± 0,5	4,3 ± 0,9	1 ± 0,2 - 3 ± 0,5	+++	x
CU10@PT3	2,4 ± 0,5	7,4 ± 1,5	1 ± 0,2 - 3 ± 0,5	+++	x
CU2.5@PT4	3,3 ± 0,6	2,1 ± 0,4	1,5 ± 0,2	+	

Compte tenu de l'incertitude expérimentale, l'épaisseur de la couche semble plus ou moins identique pour tous les échantillons. Mais la présence d'une couche plus épaisse pour les matériaux CU5@PT3 et CU10@PT3 ne semble pas illogique étant donné leur teneur plus élevée en cuivre. Ces teneurs plus importantes sont d'ailleurs sans doute responsables de la proportion plus importante de particules recouvertes mais également du dépôt non sélectif de l'oxyde de cuivre sur TiO₂. A noter que la couche de cuivre semble plus ou moins amorphe et instable sous un flux d'électron prolongé. Les matériaux semblent correspondre au système attendu : le recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche d'oxyde de cuivre CuOx.

Cependant, la nature exacte de la couche à base de cuivre reste encore à déterminer. En effet, la caractérisation de cette phase permettrait de vérifier le processus de photoréduction de Cu^{II} en Cu^I espéré par la stratégie de synthèse. De plus, la présence de CuO à la place de Cu₂O pourrait nuire à l'activité du catalyseur quant à la réduction photocatalytique de CO₂. Ce semiconducteur, bien que possédant un étroit bandgap, et cependant caractérisé par un potentiel de bande de conduction positif (+ 0,12 V)) et donc inadéquat à la réduction de CO₂. Différentes techniques d'analyse de surface et de bulk ont alors été mises en place. Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

III Nature chimique de la couche à base de cuivre

1 Spectroscopie XPS

Des analyses XPS ont été effectuées sur les différents composites $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ préparés en lot de 5 g ($\text{Cu}_y@\text{PT}_x$) afin de déterminer le degré d'oxydation du cuivre et de tenter de confirmer le recouvrement du Pt. Les échantillons ont été préparés et analysés de la même façon que les lots parents de Pt/TiO_2 dont les résultats d'analyse ont été présentés précédemment. La calibration en position a été réalisée sur le carbone de contamination à 284,6 eV.

Les spectres obtenus pour le Ti 2p sont tout à fait conformes à du TiO_2 de par leur signature spectrale et l'énergie de liaison du pic principal Ti 2p_{3/2} aux alentours de 458,3 eV¹³ et ce pour tous les échantillons analysés. Trois d'entre eux sont présentés sur la Figure 17, comparé aux lots pères de Pt/TiO_2 .

Par contre, l'ajout de cuivre a sensiblement perturbé la décomposition des spectres du Pt 4f avec l'apparition des composantes de l'émission du Cu 2p. L'exemple du composite $\text{Cu}_{2.5}@\text{PT}_4$ est présenté sur la Figure 33.

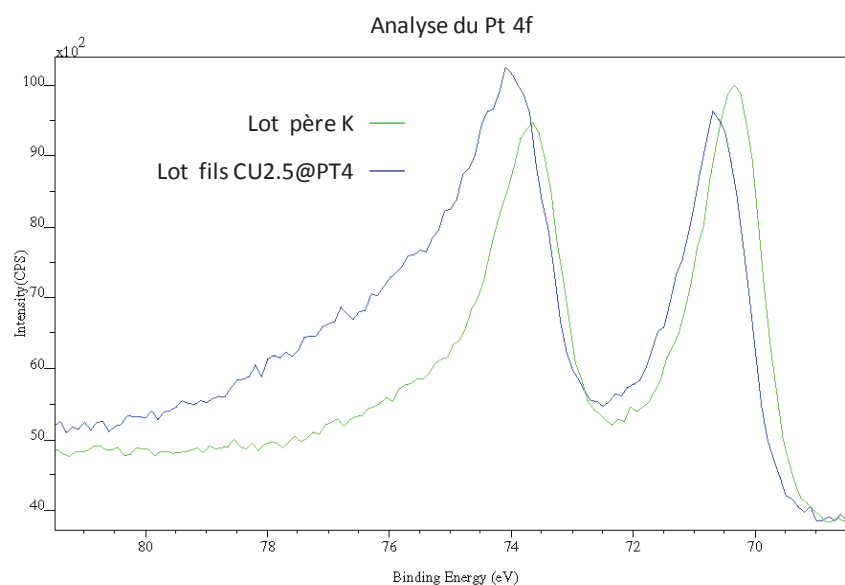


Figure 33 : Exemples de spectres XPS du Pt 4f avant et après ajout de cuivre

La quantification du platine de surface a pu être effectuée par soustraction spectrale et décomposition. Après ajout de cuivre, le spectre fait toujours apparaître un doublet présentant une forte asymétrie mais l'énergie de liaison de sa composante principale se trouve déplacée à 70,9 eV. Ce shift est observé pour les quatre autres composites. Il semble raisonnable de

penser que le platine se trouve toujours à l'état réduit et d'interpréter ce déplacement chimique par sa possible proximité avec Cu_2O qui induirait un transfert électronique du platine vers le cuivre (formation d'un alliage Cu-Pt interfacial). Un shift de la position de la composante $\text{Pt}4f_{7/2}$ de 0,6 eV avait également été observé par Shek et al. lors de leur étude de l'adsorption de Cu sur le $\text{Pt}(111)^{22}$. Malheureusement, ils ne rapportèrent aucune preuve formelle d'un transfert électronique entre les deux éléments. L'équipe de Zhai²³ a elle reporté une position de la composante principale $\text{Pt}4f_{7/2}$ à 70,9 eV que ce soit pour Pt/TiO_2 ou $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ comme le montre la Figure 34.

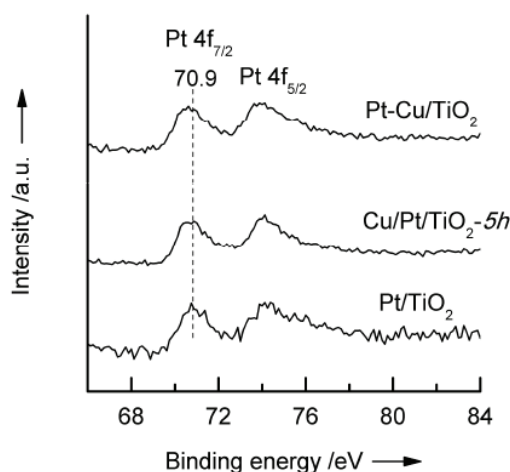


Figure 34 : Spectres XPS du $\text{Pt}4f$ réalisés par Zhai et al.²³

En ce qui concerne l'analyse du Cu 2p, le spectre évolue très rapidement sous le faisceau. Les données enregistrées étant identiques pour tous les échantillons à teneur visée en cuivre de 2,5 pds%, l'exemple de l'échantillon CU2.5@PT3 présenté sur la Figure 35 est considéré comme représentatif qualitativement de tous les autres composites comportant la même teneur en cuivre.

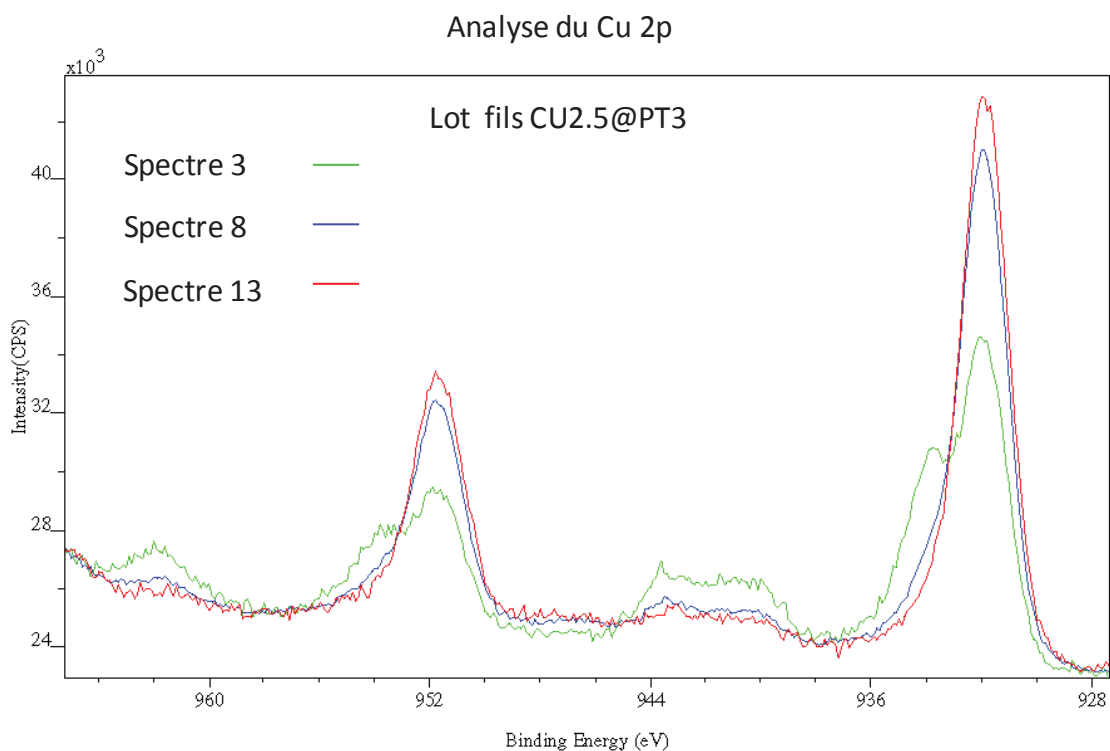


Figure 35 : Spectres XPS du Cu 2p obtenus pour le lot CU2.5@PT3

Sur le spectre de début d'acquisition (spectre 3), on distingue parfaitement un doublet sur les composantes principales du Cu 2p. La composante principale 2p_{3/2} à 932 eV correspond à du Cu au degré I de type Cu₂O²⁴. En revanche, celle à 933,8 eV est à attribuer à la présence de Cu au degré II de type CuO²⁵. Des satellites intenses vers 944 et 960 eV, caractéristiques de l'état Cu²⁺, sont également identifiés sur le spectre 3²⁶. Ces deux particularités disparaissent très rapidement pour laisser place à des spectres caractéristiques de l'état Cu⁺ mais également Cu⁰. Les deux états sont difficiles à discerner. En effet, les composantes principales correspondant à ces états sont théoriquement placées vers 932,5 eV pour le Cu^I et 932,7 eV pour le Cu⁰.

Néanmoins, dans le cas du cuivre, l'analyse du spectre Auger Cu LMM est parfois riche d'informations permettant de confirmer ou d'infirmer un état chimique. L'analyse Auger a été réalisée sur une deuxième prise d'essai. Dans ce cas précis, le spectre Auger est fortement perturbé par la présence de la composante du Ti 2s ainsi que par un plasmon de l'oxygène comme on peut le voir, par exemple, pour le lot CU2.5@PT2 sur la Figure 36.

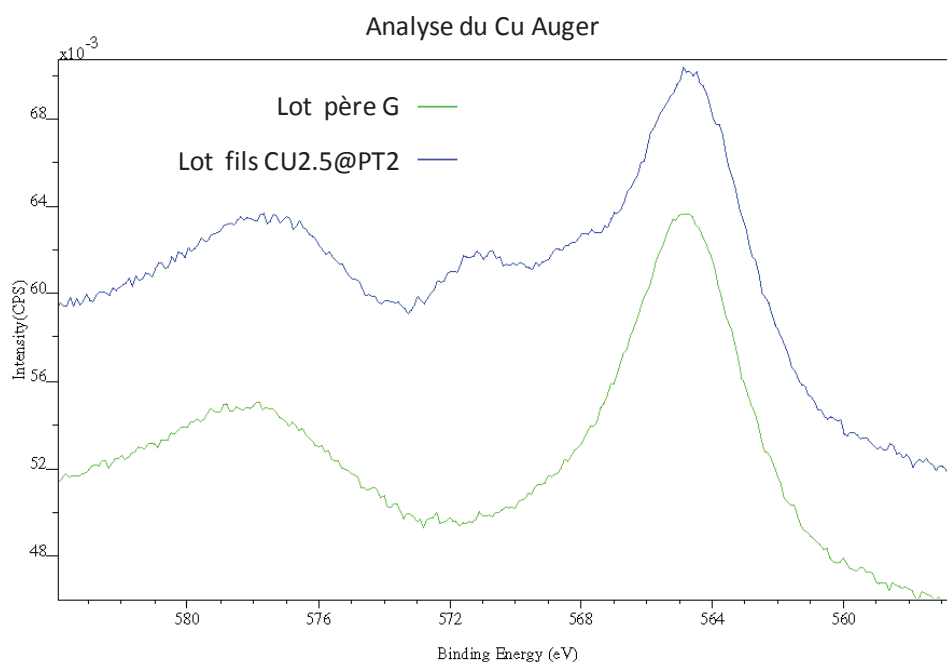


Figure 36 : Spectre Auger du Cu LMM pour le lot CU2.5@PT2 comparé au lot père Pt/TiO₂

Mais par soustraction du spectre obtenu pour le lot père Pt/TiO₂, la composante principale de l'Auger du cuivre apparaît vers 571 eV²⁷ correspondant à l'état Cu⁺ (CU2.5@PT3: Figure 37).

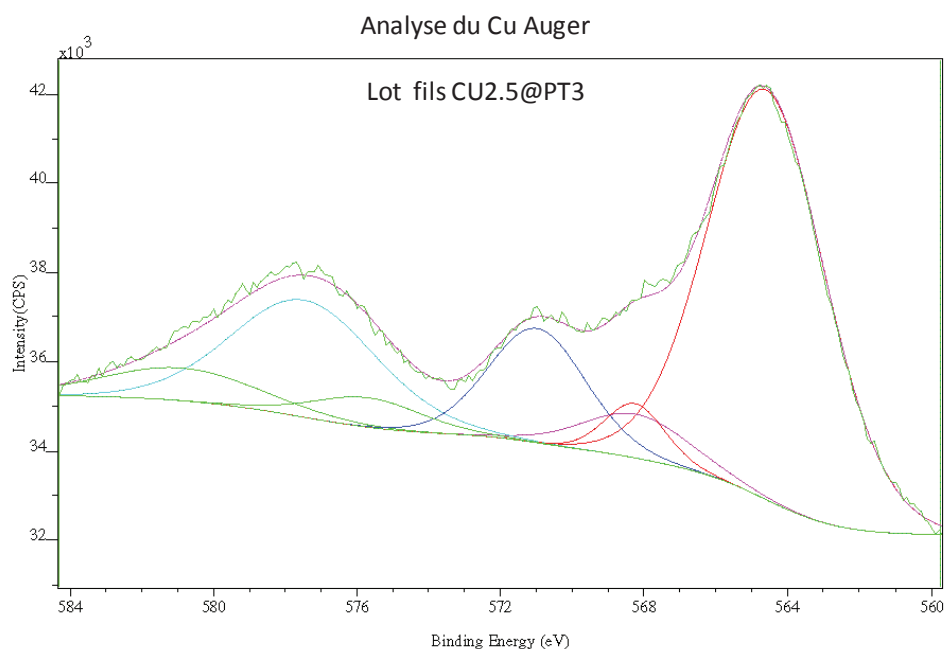


Figure 37 : Spectre Auger du Cu faisant apparaître la composante Cu⁺ vers 571 eV (le spectre brut correspond au tracé vert non lissé, les autres courbes correspondent aux décompositions mathématiques permettant de connaître les positions exactes des différentes contributions)

Ce cuivre au degré d'oxydation +I a pu être quantifié. Celui-ci est probablement bien réparti, masquant alors les autres éléments ce qui explique des teneurs de surface plus importantes que la teneur annoncée en volume.

Lors de l'étude du cuivre 2p, des observations différentes ont été faites pour les composites les plus concentrés en cuivre: CU5@PT3 et CU10@PT3. Une réduction rapide sous faisceau a été observée durant les premières acquisitions. La signature du Cu^{II} reste néanmoins présente en fin d'analyse comme le montre la Figure 38.

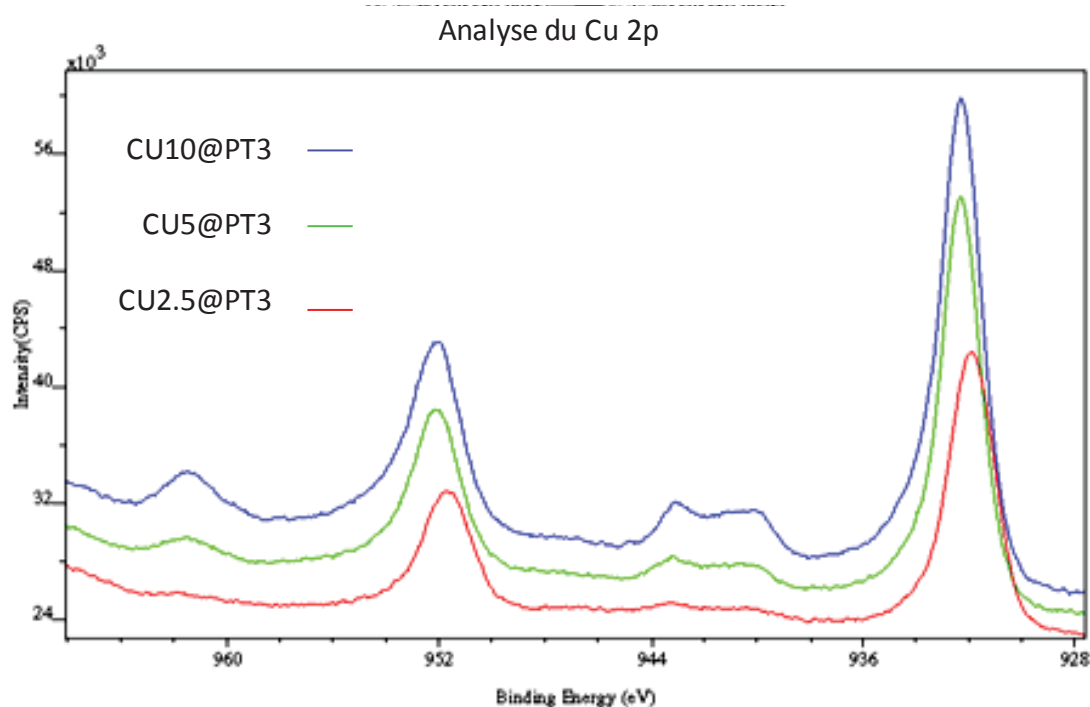


Figure 38 : Spectres XPS du Cu 2p obtenus pour les lots CU5@PT3 et CU10@PT3 (comparés au spectre du lot CU2.5@PT3)

Par extrapolation avec la référence commerciale CuO, la quantité de Cu^{II} peut être connue. Elle représente 9 pds% du cuivre total pour le composite CU5@PT3 et 30 pds% pour CU10@PT3. Cette présence résiduelle de CuO se constate également sur les spectres Auger présentés sur la Figure 39.

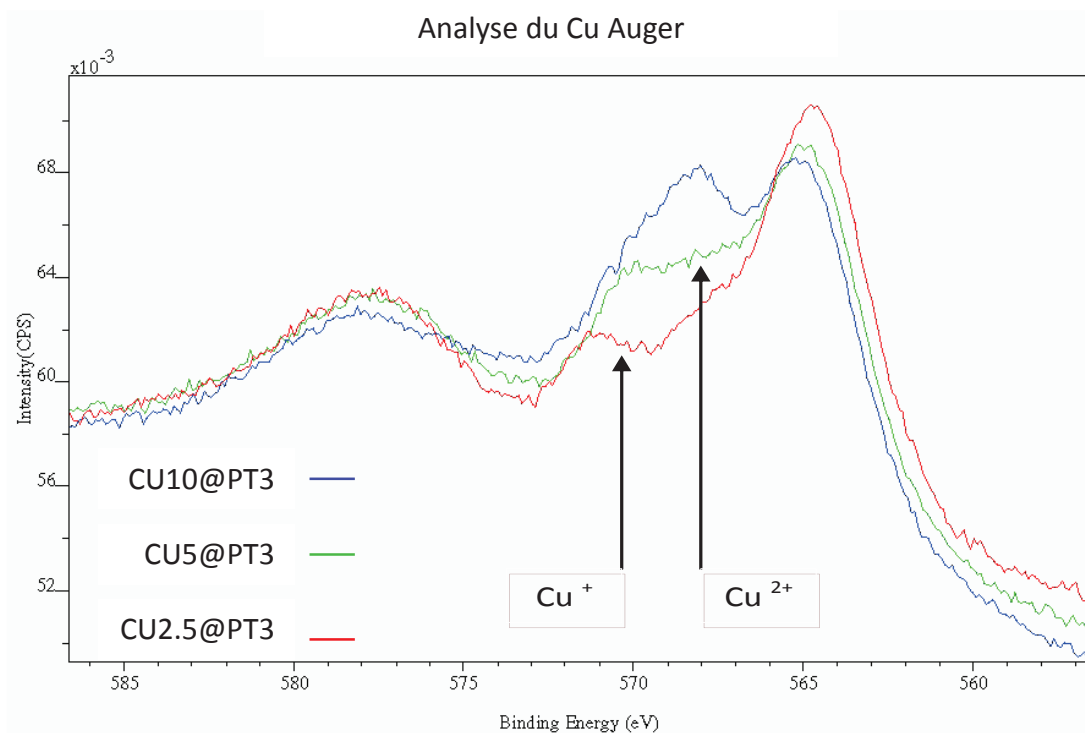


Figure 39 : Spectre Auger du Cu LMM pour les lots CU5@PT3 et CU10@PT3 (comparé spectre du lot CU2.5@PT3)

L'augmentation nette de la composante représentative de CuII vers 568,6 eV²⁷ est constatée pour les deux échantillons les plus concentrés. Par contre, le reste du cuivre est toujours de type Cu₂O (Cu^I) comme le montre la position de sa composante Auger vers 570,6 eV²⁷. Si le cuivre zéro était présent à la surface des échantillons, cette composante aurait été déplacée vers 568 eV²⁷.

Une couche de passivation de type CuO, correspondant à l'oxydation à l'air d'une partie de Cu₂O, semble exister pour les 5 composites. Cependant, cette dernière est rapidement éliminée sous faisceau laissant apparaître uniquement Cu₂O pour les composites CU2.5@PTx. Pour les composites CU5@PT3 et CU10@PT3, après élimination de cette couche de passivation, le composé CuO dilué dans Cu₂O reste toujours présent. Ce CuO paraît donc plus stable que celui correspondant à la couche de passivation. Il semblerait donc que l'augmentation de la teneur en cuivre conduise seulement à la réduction partielle de celui-ci en Cu₂O (90-70 pds%). Les résultats de quantification des éléments de surface sont donnés en pourcentages massiques dans le Tableau 11 et estimés avec une erreur relative maximale de ±10 % sur une moyenne de deux prises d'essai. Le rapport Pt/Ti a été calculé afin de suivre son évolution après l'ajout de cuivre. En effet, la diminution de ce ratio après ajout de cuivre pourrait rendre compte du recouvrement sélectif des particules de Pt par Cu₂O. La profondeur

de l'analyse étant de 5 à 10 nm, la présence d'une couche d'oxyde de cuivre sur le Pt devrait faire diminuer sa concentration surfacique. Dans le cas inverse, le dépôt non sélectif de Cu₂O sur TiO₂ devrait faire diminuer la densité surfacique du titane et donc le ratio Pt/Ti devrait augmenter.

Tableau 11 : Quantification XPS des éléments présents en surface des lots CUy@PTx

Cu ₂ O@Pt/TiO ₂ Lot fils	Pt/TiO ₂ Lot père	Ti	Pt	Cu	C	O	Cu/Ti	Cu/Pt	Pt/Ti père	Pt/Ti fils	Pt _{XPS} /Pt _{volume} père	Pt _{XPS} /Pt _{volume} fils
CU2.5@PT2	G	34,50	2,50	9,00	13,35	39,75	0,254	3,600	0,074	0,071	1,72	1,40
CU2.5@PT3	H	35,25	4,10	8,50	12,95	39,2	0,240	2,070	0,107	0,118	1,73	1,64
CU5@PT3	J	31,80	7,30	12,20	12,60	36,1	0,384	1,670	0,107	0,220	1,73	2,90
CU10@PT3	I	30,00	8,60	15,00	12,40	34	0,500	1,740	0,107	0,290	1,73	3,60
CU2.5@PT4	K	34,85	5,25	8,20	12,75	38,95	0,235	1,560	0,146	0,150	1,75	1,59

La description et l'interprétation de ces résultats va être présentées en deux parties. D'une part, les matériaux comportant la même quantité de cuivre mais des teneurs différentes en platine vont être comparés. D'autre part, les composites à iso-quantité de platine mais à teneur différentes en cuivre vont être examiner.

Concernant les échantillons CU2.5@PTx, la diminution du ratio Pt_{XPS}/Pt_{volume} par rapport aux valeurs annoncées avant l'ajout de cuivre n'est pas une preuve formelle du recouvrement sélectif du Pt. Ces résultats peuvent être interprétés comme un recouvrement dans les mêmes proportions du platine et du support quelle que soit la teneur en platine dans le domaine considéré. Cependant, la microscopie a montré que le taux de recouvrement du platine semblait diminuer avec l'augmentation de la teneur en platine à iso-quantité de cuivre. De plus, la couche de Cu₂O est légèrement plus épaisse sur CU2.5@PT2 que sur les deux autres composites. La différence entre les ratios Pt_{XPS}/Pt_{volume} pères et fils est plus importante pour cet échantillon. Ensuite, le ratio Cu/Ti reste stable à teneur en platine croissante. Il semblerait que quelle que soit la teneur en Pt, le cuivre semble bien réparti à la surface du matériau Pt/TiO₂ dans sa globalité (sans former d'amas), observation confirmée par la microscopie. Enfin, pour les trois composites CU2.5@PTx, les ratios Pt/Ti restent identiques aux valeurs calculées avant ajout de cuivre. En effet, comme expliqué précédemment, une diminution de ce ratio aurait pu faire penser à un recouvrement sélectif du Pt par le cuivre. La constance de ce ratio ne semble malheureusement pas en accord avec les observations recueillies en MET-EDX.

Concernant les échantillons $\text{Cu}_y\text{@Pt}_3$, les observations faites sont différentes des trois composites précédents. Comme dit au-dessus, le ratio $\text{Pt}_{\text{XPS}}/\text{Pt}_{\text{volume}}$ après ajout de cuivre est inférieur à celui calculé avant ajout pour le composite $\text{Cu}_{2.5}\text{@Pt}_3$. Cependant, la variation inverse est observée pour les deux autres composites. En effet, ce ratio est multiplié par 1.6 pour le composite $\text{Cu}_5\text{@Pt}_3$ et doublé pour $\text{Cu}_{10}\text{@Pt}_3$ par rapport au ratio enregistré pour le lot père Pt/TiO_2 . En effet, on remarque que la teneur en platine de surface augmente avec la teneur en cuivre alors que la teneur en platine dans le volume est identique. Ainsi, le rapport massique Cu/Pt est pratiquement constant pour ces trois échantillons. En réponse, c'est le rapport massique Pt/Ti qui croît. Une interprétation concernant l'augmentation du ratio Pt/Ti de lots fils par rapport aux lots pères avait été donnée précédemment. Cette variation pourrait correspondre à un recouvrement non sélectif mais dans le cas où seule la densité surfacique du titane diminue. Hors, pour ces trois composites, la teneur surfacique en titane diminue mais la teneur en platine augmente de façon surprenante. Ces tendances semblent difficiles à interpréter. Mais l'augmentation de la teneur en Pt de surface en même temps que celle du cuivre pourrait être l'image de la proximité existant entre ces deux éléments. De plus, l'augmentation du ratio Pt/Ti serait en accord avec les analyses microscopiques. En effet, la présence de Cu avait été détectée sur les cristaux de TiO_2 aussi bien que sur les particules de Pt pour $\text{Cu}_5\text{@Pt}_3$ et de façon encore plus marqué pour $\text{Cu}_{10}\text{@Pt}_3$.

Les analyses XPS ont mis en avant le caractère versatile du système $\text{Cu}_2\text{O@Pt}/\text{TiO}_2$. En effet, une réduction sous faisceau (et sous ultravide) a été constatée pour les 5 composites. Cependant, la présence de CuO en début d'analyse semble être associée à une légère couche de passivation à la surface de Cu_2O . En effet, pour les composites les moins concentrés en cuivre ($\text{Cu}_{2.5}\text{@Pt}_x$), la composante de CuO disparaît pour ne plus laisser place qu'à la composante de Cu_2O également présente en début d'analyse. Cependant, pour les catalyseurs plus concentrés en cuivre, après réduction sous faisceau, une quantité non négligeable de CuO semble encore présente à la surface de l'échantillon. Le pourcentage massique de cuivre sous forme CuO est de 9 pds% pour $\text{Cu}_5\text{@Pt}_3$ et 30 pds% pour $\text{Cu}_{10}\text{@Pt}_3$. D'après les analyses XPS, la majorité du cuivre semble être au degré d'oxydation I (70-100%), sous forme Cu_2O , pour les cinq composites $\text{Cu}_y\text{@Pt}_x$ ($x \neq 0$). De plus, le cuivre semble être en forte interaction avec le platine (de part la position de la composante principale du $\text{Pt}4f$) ce qui peut laisser penser à un recouvrement partiel ou total des particules de platine par une couche à base de Cu^I . Néanmoins, des précautions concernant l'interprétation des analyses XPS restent toujours

à prendre. En effet, les conditions d'analyses sévères imposées par cette technique peuvent conduire à un éloignement des résultats par rapport au catalyseur réel, c'est-à-dire à son état en conditions standard de pression et de température. De plus, le système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ étant potentiellement versatile, il est difficile d'en imaginer la nature exacte en test photocatalytique. Une étude XAS a été réalisée sous irradiation afin de mieux comprendre l'équilibre entre les différents états du cuivre. L'adsorption de molécules sondes telles que CO a néanmoins été entreprise afin de connaître le degré d'oxydation des éléments de surface dans des conditions moins sévères que l'XPS et de potentiellement rendre compte du recouvrement de manière complémentaire à l'analyse en microscopie.

2 FTIR du CO adsorbé

Des analyses en adsorption de CO suivie par FTIR ont été réalisées sur plusieurs des matériaux préparés et plus précisément sur le matériau $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ préparé dans 5 vol% isopropanol à 25°C sous une irradiation maximale et contenant 2,2 pds% de l'élément cuivre (lot Q). Un large pic s'étend de 2080 cm^{-1} à 2140 cm^{-1} sur tous les spectres enregistrés pour cet échantillon. Il présente trois contributions plus ou moins distinctes à 2075 cm^{-1} , 2104 cm^{-1} et 2116 cm^{-1} pouvant correspondre respectivement à des CO linéaires sur Pt^0 ²⁸, Cu^0 ^{29,30} et Cu^{I} ³¹. Une éventuelle présence de Cu^{2+} aurait dû donner lieu à une bande de vibration des CO linéaires entre 2170³² et 2190³³ cm^{-1} , selon la littérature. Pour une même pression, des spectres très différents selon la zone de l'échantillon analysée sont obtenus du point de vue des aires de chaque contribution. A noter que plus le numéro de la zone est élevée plus, plus le temps durant lequel la pastille (dans sa totalité) a été soumise au flux de CO est long. La Figure 40 présente une compilation des spectres obtenus lors de l'analyse de 9 zones de l'échantillon soumis à une pression de 1,5 mbars de mélange 1 vol%CO dilué dans He.

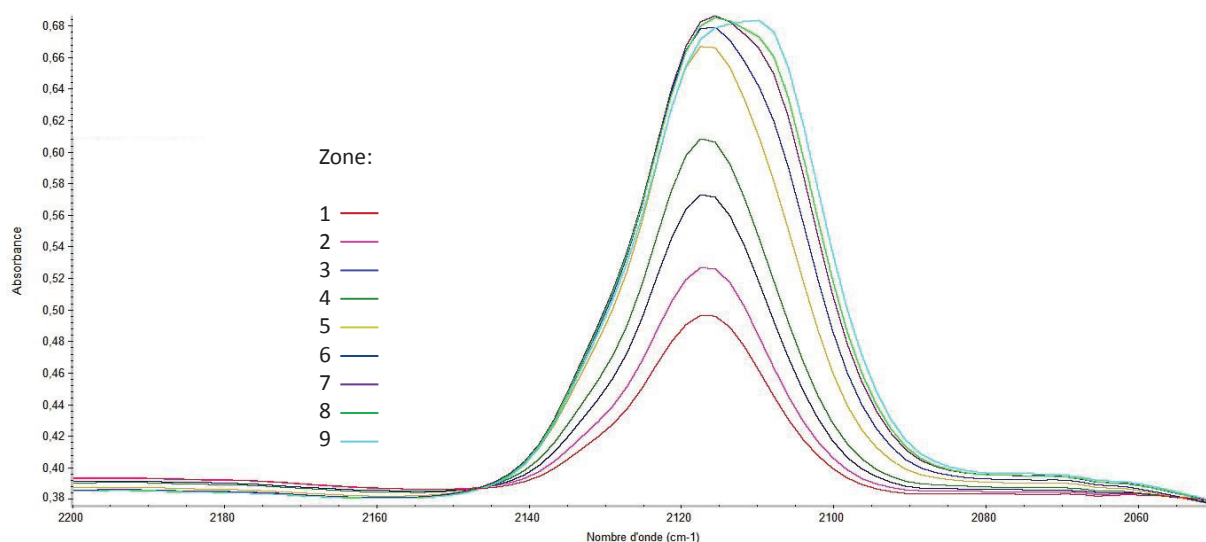


Figure 40 : Spectres IR obtenus pour une pression de 1,5 mbars de 1%CO/He en différentes zones de la pastille analysée (lot Q)

En fonction de la zone analysée, le profil de la bande de vibration à 2116 cm^{-1} (correspondant à Cu^{I}) semble changer. Plus le numéro attribué à la zone est grand, plus l'intensité de la bande augmente. De plus, à partir de la position 5, on remarque l'apparition d'une bande supplémentaire vers les plus petits nombres d'onde (environ 2105 cm^{-1}). Il semblerait que la bande de vibration des CO adsorbés sur Cu^0 apparaisse au cours du temps. Comme le montre la Figure 41, sous une pression 100 fois plus importante, c'est la contribution Cu^0 qui semble prendre le pas sur celle de Cu^{I} . Cependant, l'intensité de la bande totale ne semble pas suivre un profil linéaire d'accroissement en fonction du temps durant lequel l'échantillon est soumis à du CO.

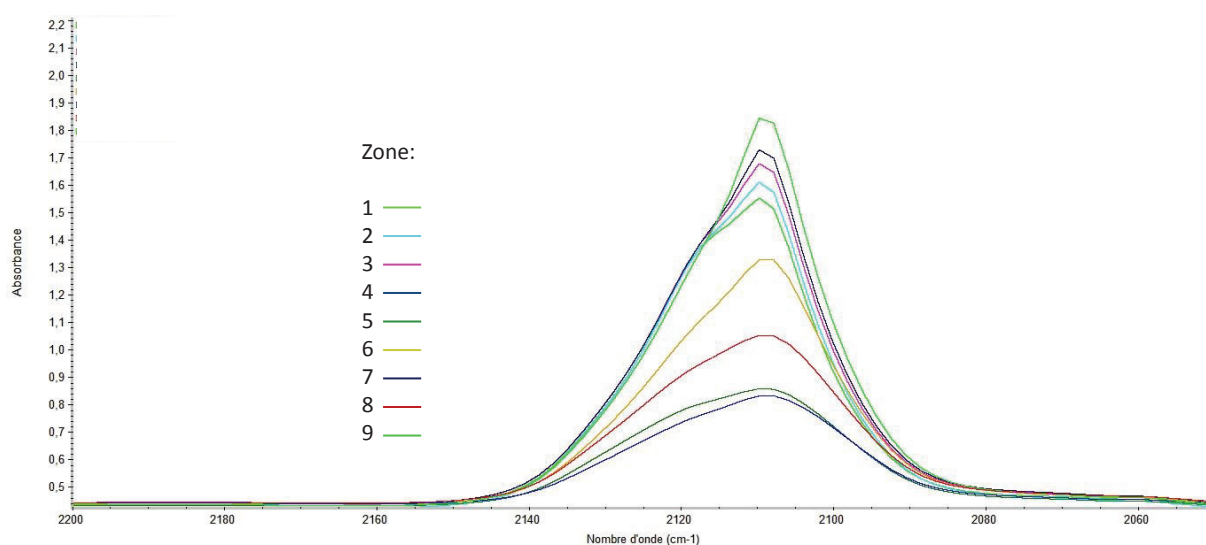


Figure 41 : Spectres IR obtenus pour une pression de 100 mbars de 1%CO/He en différentes zones de la pastille analysée (lot G)

Sur les deux figures précédentes, on devine la contribution de la bande de vibration des CO sur Pt^0 vers 2075 cm^{-1} . Cependant, les trois bandes étant proches en nombre d'onde, il semble difficile de les discerner. Des décompositions mathématiques ont été effectuées sur différents spectres afin de rendre plus facilement compte de potentielles tendances. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Résultats de la décomposition des pics IR résultant des vibrations de CO adsorbé sur Pt^0 , Cu^0 et Cu^I pour différentes pressions de CO et différents zones de la pastille analysée

Pression (mbars) 1%CO/He	Zone de la pastille analysée	Aire totale (u.a.)	Aire de la contribution Pt^0 2075 cm^{-1}	Aire de la contribution Cu^0 2104 cm^{-1}	Aire de la contribution Cu^I 2116 cm^{-1}
1,5	2	6,8	50,00%	0,00%	50,00%
	10	11,2	13%	13%	74%
100	6	28,9	15,20%	50,20%	34,60%
	9	39,2	12,80%	63,80%	23,40%

Comme vu précédemment l'aire totale sous la courbe est différente en fonction de la zone et surtout en fonction du temps durant lequel l'échantillon a été soumis à l'atmosphère CO. De plus, la proportion d'aire correspondant à chaque contribution est différente d'un spectre à l'autre. Il semblerait que des tendances existent tout de même. Plus le temps en atmosphère CO augmente (plus le numéro de la position est élevée), plus l'aire de la composante Cu^0 est importante et celle de Cu^I faible. La présence plus importante de Cu^0 avec le temps serait le résultat d'une oxydation de CO par CuO, conduisant à la formation de Cu^0 . En effet, la présence de cuivre métallique en extrême surface n'est pas en adéquation avec l'analyse XPS. Mais, aucune bande pouvant correspondre à l'adsorption de CO_2 sur TiO_2 (vers 1590 , 1435 et 1220 cm^{-1} ³⁴) ou sur l'oxyde de cuivre (vers 1675 , 1585 et 1350 cm^{-1} ³⁵) n'est présente pour confirmer une réduction du Cu^I d'extrême surface sous atmosphère CO. Les quantités de CO_2 formé lors de la réduction de CuO par CO seraient potentiellement trop faibles pour être observables. Et malheureusement, aucun spectre de la phase gaz, pouvant potentiellement révéler la présence d'une bande de vibration de CO_2 vers 2350 cm^{-1} ³⁵, n'a été effectué en fin d'analyse. Il semble donc difficile d'interpréter ce résultat. Enfin, l'aire de la composante Pt^0 diminue également. Le matériau semble donc très hétérogène. Il paraît donc impossible de quantifier le recouvrement par cette technique d'analyse. Le Cu^{II} n'a d'ailleurs pas été identifié alors qu'il l'était en XPS. Ceci n'est pas surprenant. En effet, Fu et al montrent qu'au-dessus de 173K , le CO s'adsorbe difficilement sur les sites Cu^{2+} ³⁶. Ce sont les sites Cu^+

qui sont alors favorisés dans nos conditions d'analyse. Il est clair que les conditions d'analyses de la présente technique sont moins sévères que celles imposées par l'XPS. Néanmoins, le prétraitement nécessaire à l'élimination de l'eau (130°C-sous vide secondaire) pourrait potentiellement modifier la surface de l'échantillon dont le caractère versatile a déjà été constaté.

D'après toutes ces constatations, il semble difficile de faire le suivi de la surface résiduelle de la bande associée à la vibration des CO sur Pt⁰. Le recouvrement visible en MET sur ce type de matériaux ne peut donc être quantifié grâce à cette technique. Des analyses in-situ par spectroscopie d'absorption de rayons X ont alors été entreprise afin de mieux comprendre le système Cu₂O@Pt/TiO₂ et plus particulièrement les processus prenant place lors du dépôt de la couche à base de cuivre sur Pt/TiO₂.

IV Caractérisations du Pt et du Cu bulk par spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin de caractériser la nature du cuivre dans le volume, une analyse DRX préliminaire du matériau Q (préparé à 25°C dans un mélange 5 vol% isopropanol en flux photonique maximum) a été réalisée en température afin de révéler la présence de l'oxyde de cuivre Cu₂O cristallisé. Les différents diffractogrammes font état de la présence devinée de CuO avec deux pics caractéristiques présents aux pieds de pics du rutile et d'anatase. La présence de Cu₂O n'a pas été constatée. Ceci peut néanmoins s'expliquer par le fait que les pics caractéristiques de ce composé sont peu intenses, peu nombreux et majoritairement situés à proximité des pics du rutile. De plus, un caractère potentiellement amorphe de la phase Cu₂O ou une faible taille des cristallites formées pourrait potentiellement empêcher sa détection. De plus, la faible teneur en cuivre de ce matériau n'aide pas à la quantification de ce composé par cette méthode d'analyse. On verra d'ailleurs dans le chapitre 5 que cette technique d'analyse n'est également pas appropriée pour les matériaux peu concentrés autant pour l'élément Ce que l'In. Malheureusement, l'analyse du lot CU10@PT3, trois fois plus chargé en cuivre, n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'une phase Cu₂O sur les diffractogrammes. D'autres caractérisations sont nécessaires pour attester de la réduction de Cu²⁺ en Cu₂O : des études XAS ex et in-situ ont alors été réalisées.

1 Caractérisations XANES des catalyseurs ex-situ

Dans un premier temps, les lots CUy@PTx ont été analysés au seuil K du cuivre (8979 eV) et L3 du platine (11564 eV) en XANES par comparaison avec différents composés commerciaux. Chaque spectre est obtenu en faisant la moyenne de plusieurs spectres effectués à des positions différentes de l'échantillon afin de limiter au mieux la potentielle modification de l'échantillon sous l'action du faisceau (beam damage). Les données sont traitées grâce au logiciel Athena.

L'étude du platine a révélé la présence de Pt à l'état zéro pour tous les échantillons analysés. Les différents seuils du cuivre ont préalablement été déterminés pour les espèces références grâce à l'exploitation des dérivées premières des spectres XANES. Les spectres obtenus pour Cu, Cu₂O, Cu(NO₃)₂ et CuO ainsi que leurs dérivées premières brutes sont présentés sur la Figure 42.

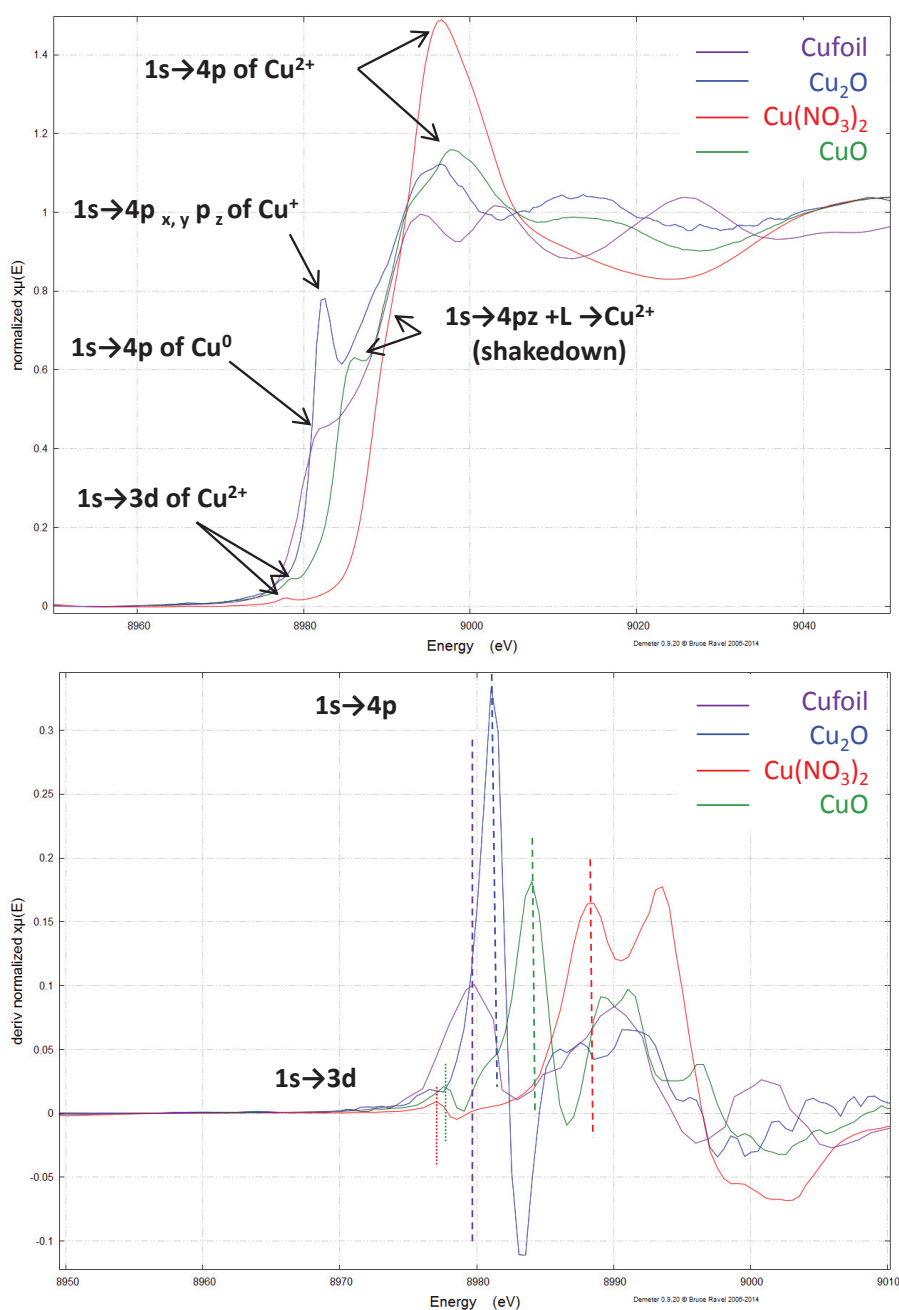


Figure 42 : Spectres XANES des références Cu, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, et CuO (en haut) et les dérivées premières associées (en bas)

Les résultats obtenus à partir de ces données sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Position en énergie des différentes transitions au seuil du cuivre pour les références

Transitions	Cu	Cu ₂ O	Acetate Cu(I)	CuO	Cu(NO ₃) ₂	Cu(OH) ₂	Acetate Cu(II)
1s→3d		8976,5 eV	8977,2 eV	8977,6 eV	8976,6 eV	8977,2 eV	8977,1 eV
1s→4p	8979,6 eV	8981,1 eV	8981,3 eV	8984 eV	8986,6 eV	8986,3 eV	8984,6 eV
1s→4p _z / L→Cu ²⁺				8981,1 eV	8981,1 eV	8981,1 eV	8981,1 eV

La Figure 43 permet de mieux visualiser à quelle abscisse du spectre sont repérées les différentes transitions électroniques de l'atome de cuivre.

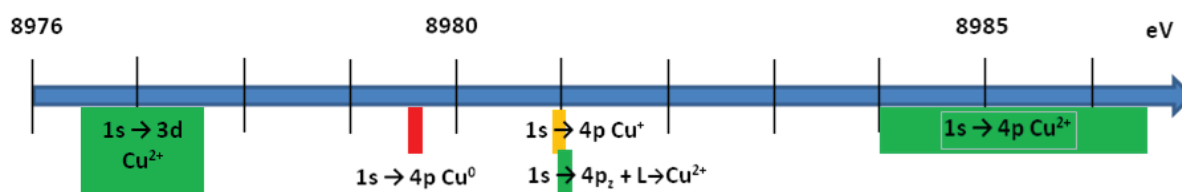


Figure 43 : Transitions électroniques du cuivre en fonction de l'abscisse d'un spectre XANES

Après avoir normalisé les spectres des échantillons CUy@PTx par rapport à la feuille de cuivre de référence, il est possible de calculer les combinaisons linéaires des différentes espèces pour chaque spectre grâce au logiciel Athena. L'exemple de la décomposition du spectre de l'échantillon CU10@PT3 est montré sur la Figure 44.

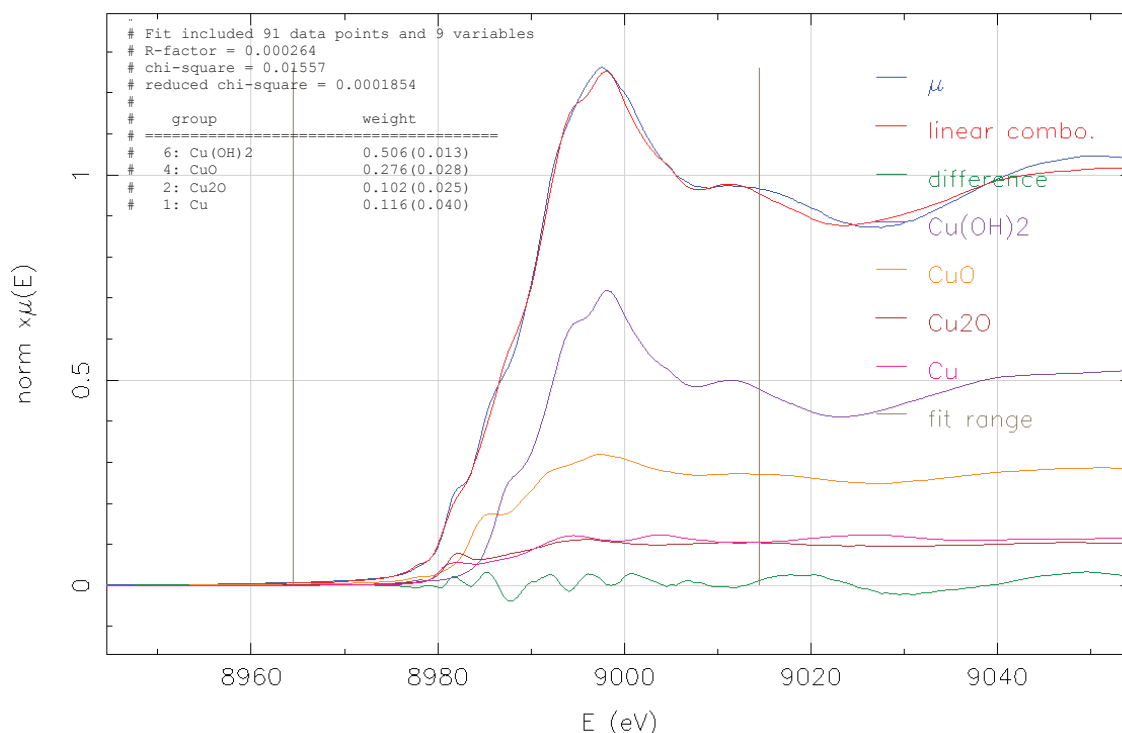


Figure 44 : Décomposition du spectre XANES obtenu pour CU10@PT3

Les résultats obtenus pour les analyses XANES du cuivre ex-situ sont présentés sous forme d'histogramme sur la Figure 45.

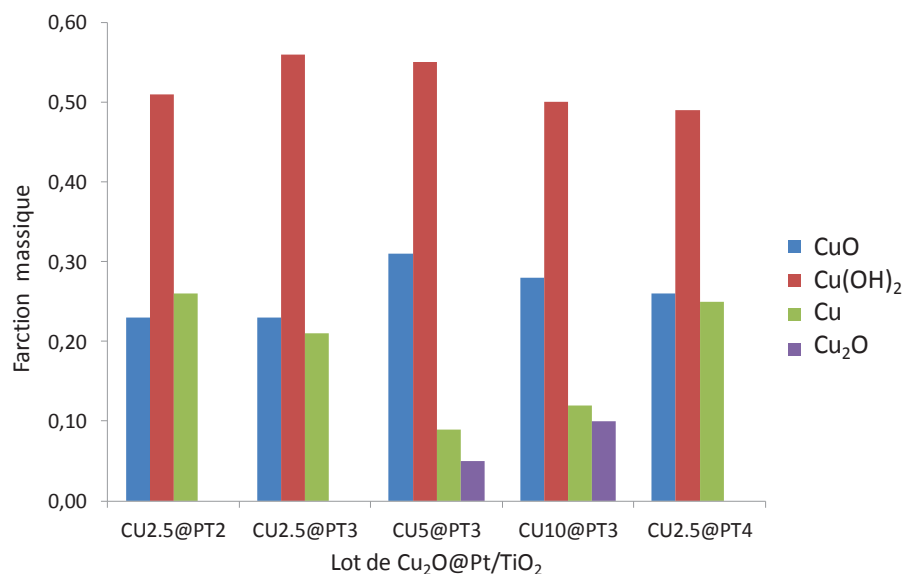


Figure 45 : Composition des lots $\text{Cu}_y@Pt_x$ obtenus par combinaison linéaire XANES

Le tracé des teneurs molaires de chacun des composés en fonction de la teneur molaire en cuivre totale dans l'échantillon analysé conduit aux profils graphiques de la Figure 46.

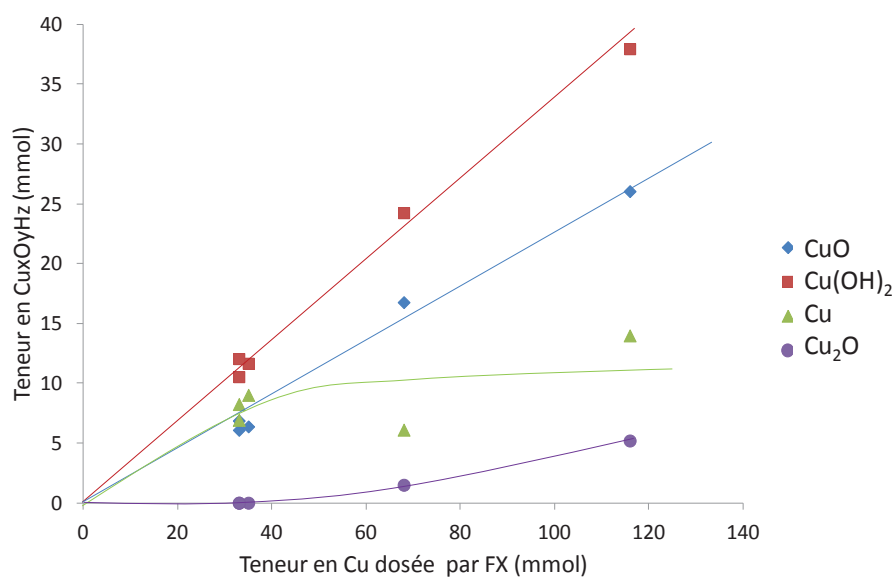


Figure 46 : Teneurs molaires en différents composés $\text{Cu}_x\text{O}_y\text{H}_z$ en fonction de la teneur molaire en cuivre totale dosée par FX

Il a également été constaté que les teneurs en chacun des composés n'étaient pas dépendantes de la teneur en platine. Elles ne semblent donc uniquement dépendantes de la teneur totale en élément cuivre. A partir d'une certaine quantité totale de cuivre comprise entre 2,2 et 4,3

pds% (35-68 mmol), la présence de Cu_2O est détectée. Cette espèce apparaît et semble se substituer à une partie du Cu^0 .

Ces résultats sont très différents de ceux observés lors des analyses XPS. Ces dernières ont révélées la présence de CuO et Cu_2O en début d'analyse pour tous les composites. Après « beam damage », seule la présence de Cu_2O a été identifiée sur les spectres Auger des composites $\text{Cu}_{2.5}\text{@Pt}_x$. Une phase minoritaire stabilisée de CuO dilué dans Cu_2O était présente dans les échantillons $\text{Cu}_5\text{@Pt}_3$ et $\text{Cu}_{10}\text{@Pt}_3$ selon ces analyses. Il est vrai que les composantes caractéristiques de Cu^{I} et Cu^0 sont très proches en énergie en XPS mais pas en Auger. De plus, l'analyse XPS ne possède une profondeur d'analyse que de 5 à 10 nm. Le cuivre à l'état le plus réduit étant probablement le plus profond car plus proche du Pt, il était surement difficile à détecter. Enfin, la réduction très rapide du système sous le faisceau a certainement masqué la présence du Cu^{II} en le réduisant au cours de l'analyse. In fine, les analyses XANES ex-situ confirment le caractère versatile du matériau $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$, caractéristique déjà remarquée en XPS.

A ce stade de l'étude et en tenant compte de toutes les caractérisations déjà effectuée, le composé déposé serait un mélange de phases à base de cuivre de degrés d'oxydation 0, et/ou 1, et/ou 2. La formule correspondant à ce matériau serait donc $(x)\text{Cu}-(y/2)\text{Cu}_2\text{O}-z\text{CuO@Pt/TiO}_2$, avec :

- $x + y + z = 1$
- x la proportion molaire d'élément cuivre à l'état métallique,
- y, la proportion molaire d'élément cuivre à l'état d'oxydation +1,
- et z la proportion molaire d'élément cuivre à l'état d'oxydation +2.

Par soucis de simplicité et lisibilité, nous continuerons de nommer le composite $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$, cible identifiée depuis le début de l'étude. Les analyses in-situ, auxquelles nous avons procédé, vont éventuellement nous aider à mieux comprendre ce système et plus particulièrement l'équilibre pouvant exister entre les trois espèces de cuivre.

2 Etude XANES in-situ de la photoréduction du cuivre

Les analyses XANES in-situ ont été réalisées sur 0,5%Pt/TiO₂ (lot B) dans une solution de nitrate de cuivre (30 mg.L⁻¹) avec une teneur en isopropanol de 5 vol%.

La quantité de cuivre détectée étant proportionnelle au saut de seuil, il est possible de suivre l'évolution de la teneur en cuivre déposée au cours de l'irradiation. Grâce à des combinaisons linéaires des espèces références potentiellement présentes, déjà utilisées pour l'analyse des échantillons ex-situ, il est possible de déterminer les proportions de chaque espèce déposées au cours de l'irradiation pour 100 g de catalyseur. Cette étude est présentée sur la Figure 47.

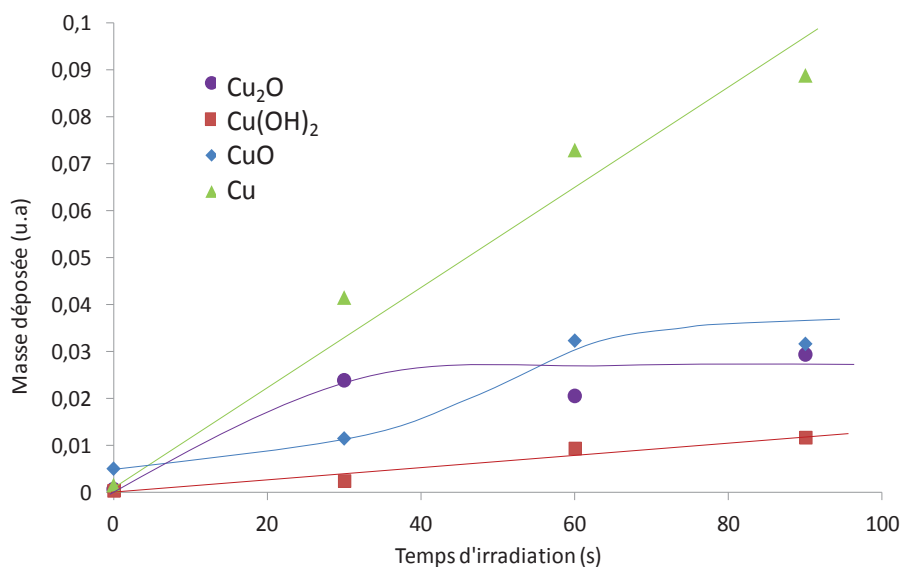


Figure 47 : Etude du dépôt de cuivre en diverses espèces au cours de l'irradiation

Il semblerait que le cuivre se réduise et se dépose majoritairement sous forme de Cu⁰. Les formes Cu^I et Cu^{II} sont plus ou moins stationnaires et peuvent potentiellement être considérées comme des intermédiaires réactionnels.

Au seuil du Pt, une légère réduction du platine est observée après dépôt de cuivre. Ceci confirme nos attentes concernant la réduction de la fraction de platine partiellement oxydée parfois présente en surface de Pt/TiO₂ (IR-CO).

Au seuil du cuivre, l'analyse de l'échantillon après remise à l'air rend compte d'un déplacement en énergie du pré-pic vers des énergies plus hautes comme le montre la Figure 48.

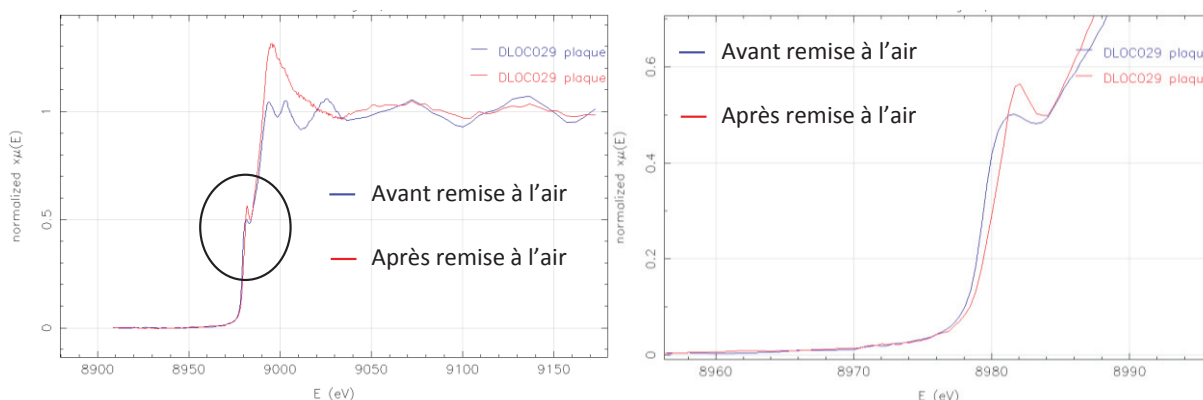


Figure 48 : Déplacement du pré-pic au seuil du Cu après remise à l'air de l'échantillon

Ce déplacement suppose l'oxydation de Cu^0 en $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O et une troisième forme non-référencée qui pourrait être CuOH .

Une étude du photodépôt d'élément cuivre sur TiO_2 seul a également été réalisée afin de mieux comprendre le processus de photoréduction. Deux paramètres ont été modulés : la présence d'irradiation et l'atmosphère gazeuse. D'après la Figure 49, ces paramètres ont une influence sur la stabilité du dépôt.

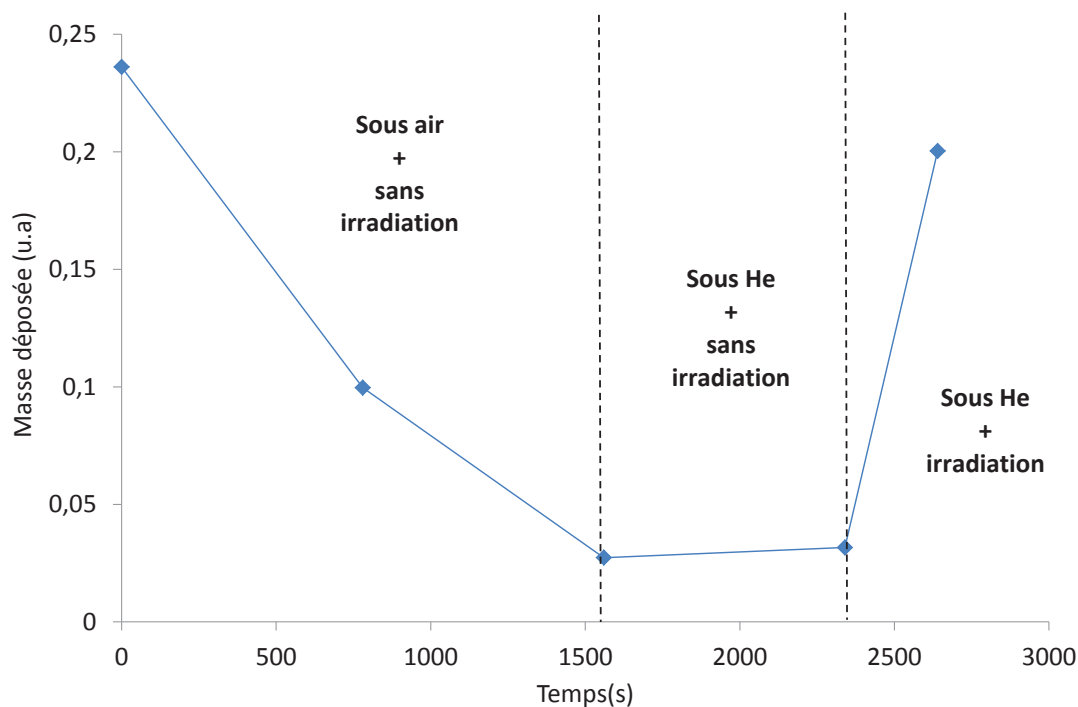


Figure 49 : Etude du dépôt de Cu sur TiO_2 , paramètres influençant sa dissolution post-dépôt

Après dépôt de cuivre sur TiO_2 , la mise sous air et l'arrêt de l'irradiation conduisent à une dissolution du cuivre. Il est donc possible de douter de la stabilité de ce catalyseur lors de la mise en place avant test photocatalytique en phase liquide. En effet, la dispersion de la poudre de catalyseur dans l'eau en préparation au test photocatalytique de réduction de CO_2 avec H_2O pourrait conduire à un leaching du cuivre. Cette quantité de cuivre serait donc ce type Cu^{II} , soluble dans ces conditions. Ensuite, d'après la Figure 49, l'inertage du système semble limiter ce processus de dissolution. Ainsi en test, la rapide mise sous argon pourrait permettre de limiter ce processus. Enfin, l'irradiation du système inerté permettrait de recouvrer le cuivre perdu par dissolution, c'est-à-dire de réaliser à nouveau un dépôt par photoréduction du Cu^{II} en Cu^{I} comme lors de la synthèse. Ainsi, l'irradiation du catalyseur lors du test permettra de retrouver le catalyseur dans son état initial.

Le photodépôt de cuivre est tout de même possible sous air comme le montre la Figure 50.

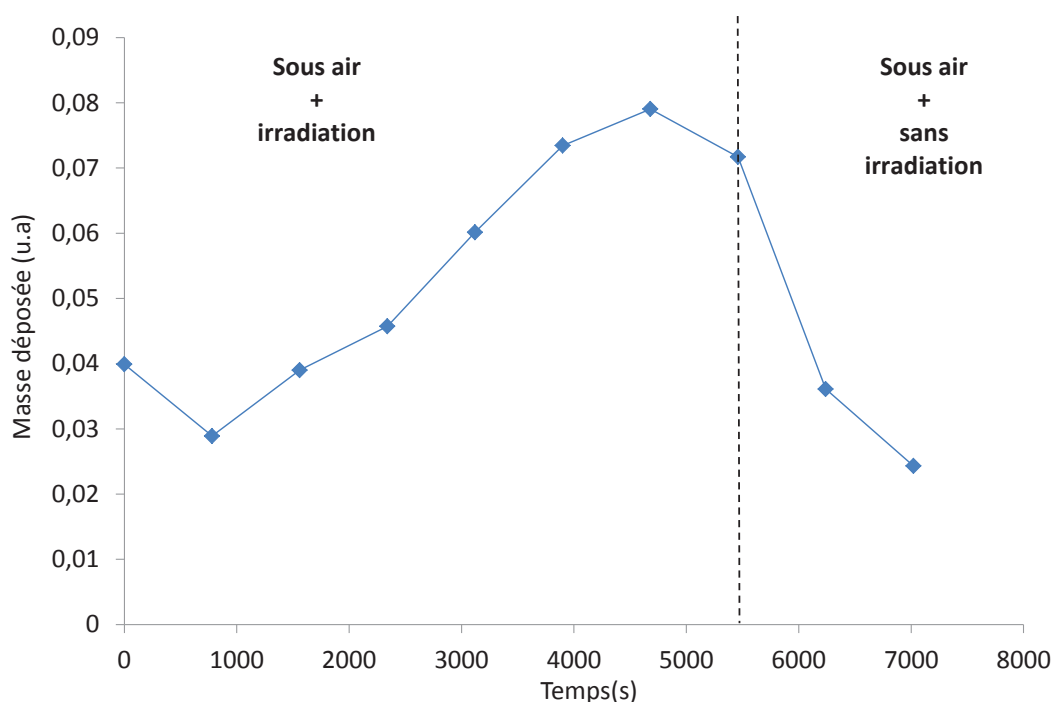


Figure 50 : Etude du dépôt de cuivre sur TiO_2 , effet de l'irradiation sous atmosphère oxygénée

D'après ce graphique, l'absence de lumière semble être à l'origine du processus de dissolution du dépôt de cuivre et la mise sous atmosphère oxygénée de l'échantillon l'accentue. En effet, en présence d'air et sous irradiation, la masse de cuivre déposée sur TiO_2 augmente avec le temps. Cependant, cette dernière décroît dès que l'on passe à l'obscurité.

D'après la Figure 51, le photodépôt de cuivre est également favorisé sous atmosphère inerte.

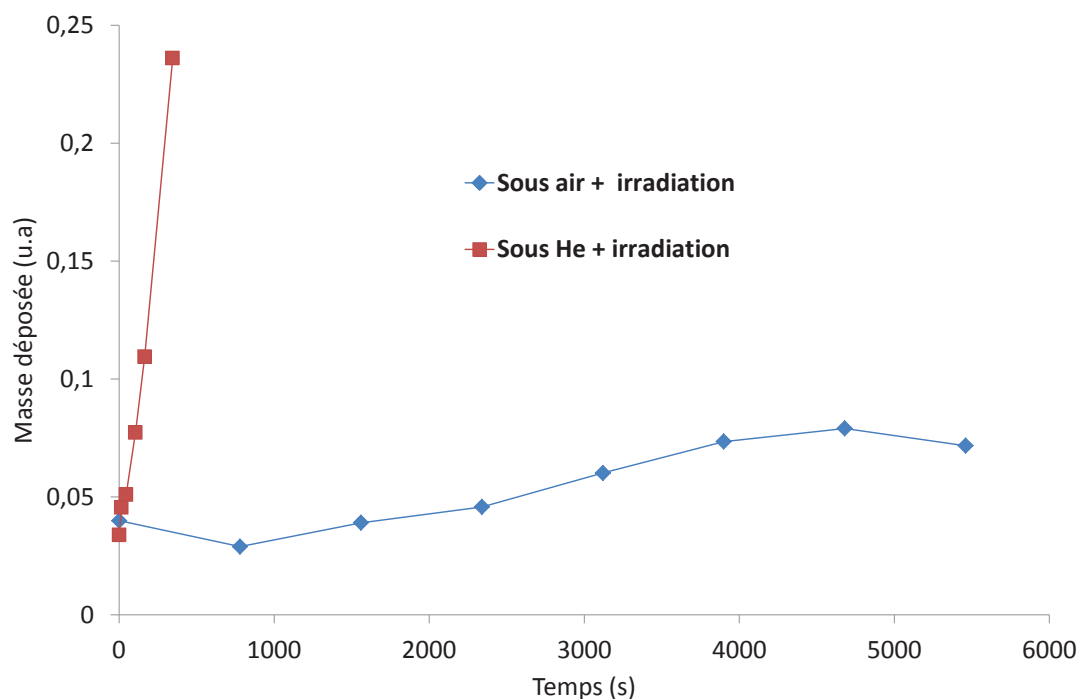


Figure 51 : Etude du dépôt de cuivre sur TiO_2 en fonction de l'atmosphère du milieu

L'augmentation de la teneur en cuivre déposé est beaucoup plus rapide sous hélium que sous air. En effet, comme envisagé, sous oxygène il existe une compétition entre le cuivre et l'oxygène quant à l'utilisation des électrons photogénérés par l'irradiation de TiO_2 . Cette constatation permet de valider notre choix de synthétiser les matériaux sous atmosphère inerte afin d'obtenir une complète réduction du Cu^{II} en Cu^{I} , espèce pouvant se dissoudre dans nos conditions de synthèse.

La suite de l'étude XANES in-situ concerne l'influence de la présence du platine sur le dépôt de cuivre. Plusieurs constatations ont été faites. Tout d'abord, comme espéré, la Figure 52 montre que le dépôt est plus rapide lorsque la surface de TiO_2 comporte des particules de Pt.

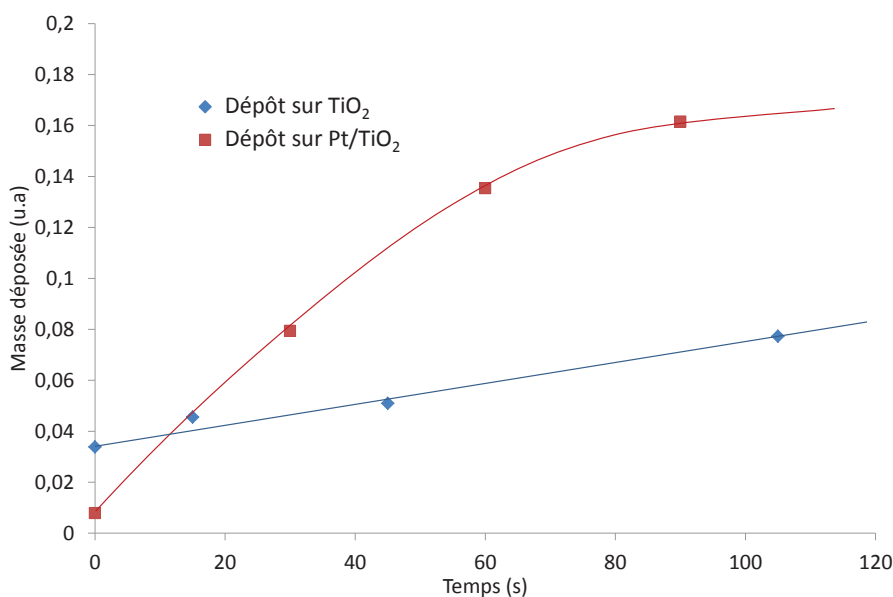


Figure 52 : Etude de l'influence de la présence de Pt sur la vitesse de dépôt de cuivre

Le schéma énergétique proposé de nos matériaux implique qu'un maximum d'électrons soit localisés sur le platine et limite les recombinaisons de charges. L'accumulation des électrons photogénérés dans les particules de Pt conduirait donc à des vitesses de dépôt plus importantes que sur TiO₂ nu.

D'autre part, la nature du cuivre déposé semble être elle aussi influencée par la présence du Pt, comme le montre la Figure 24. En effet, le cuivre est presque totalement réduit en Cu⁰ et Cu^I sur Pt/TiO₂ alors que plus de 20% reste sous forme de Cu^{II} sur TiO₂. De plus, le dépôt semble légèrement plus sélectif vers la formation de Cu^I (plutôt que Cu⁰) sur Pt/TiO₂ par rapport à TiO₂.

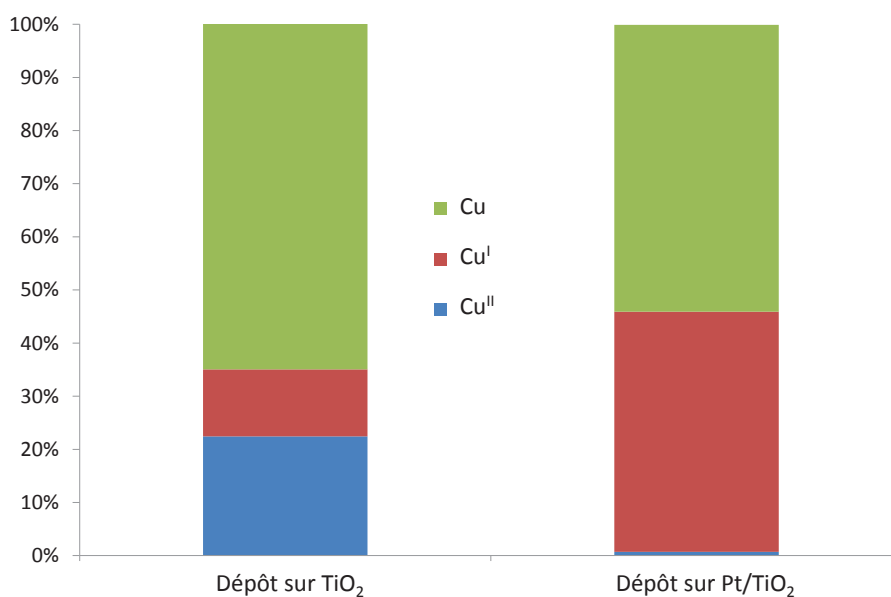


Figure 53 : Etude de l'influence de la présence de Pt sur la nature du cuivre déposé

Sur Pt/TiO₂, une densité d'électron traversant la couche de cuivre serait plus forte, permettant de résister plus fortement à une réoxydation de surface (due à l'eau du milieu ou l'O₂ dissous). Le dépôt sur TiO₂ uniquement ne permettrait pas un flux électronique aussi fort. Ce qui rendrait le matériau déposé plus sensible à la réoxydation de surface. Ces données donnent potentiellement l'image la plus proche de nos photocatalyseurs en fonctionnement. La surface du catalyseur lors de test photocatalytique serait sous la forme Cu₂O@Cu@Pt/TiO₂. Enfin, d'après la Figure 54, le processus de dissolution post-dépôt apparaît comme atténué pour Pt/TiO₂ par rapport à TiO₂. Ceci est en accord avec la composition du dépôt en cuivre à différents états d'oxydation, la dissolution du Cu^{II} plus présent sur TiO₂ semble inévitable.

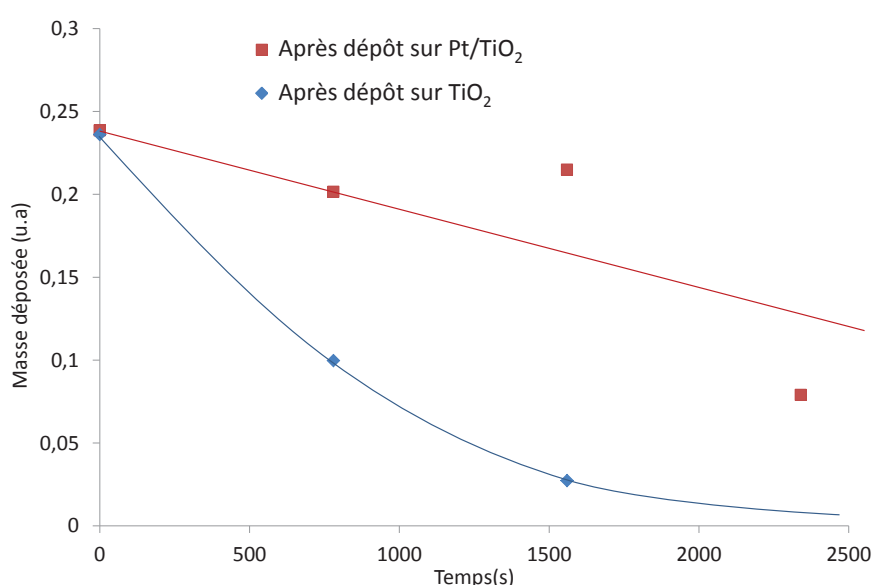


Figure 54 : Etude de l'influence de la présence de Pt sur la dissolution du cuivre déposé

Les différentes études XANES ont mis en avant la réduction de la majorité du Cu^{II} en Cu^I et Cu⁰ sur Pt/TiO₂ sous irradiation en atmosphère inerte. Une partie de la forme Cu^I est aussi obtenue par réoxydation à l'air du dépôt de Cu⁰ sans irradiation du matériau après synthèse. . Néanmoins, une partie du cuivre déposé reste sous forme Cu^{II}. De plus, le processus d'oxydation à l'air pourrait conduire à la formation de Cu^{II} supplémentaire (de type CuO et Cu(OH)₂) qui pourrait sembler gênante pour des tests photocatalytiques en phase liquide compte tenu du processus de redissolution du cuivre en solution (réhydratation en hydroxydes) . Lors d'un fonctionnement en phase gazeuse, l'irradiation du système engendrerait probablement le retour de Cu^{II} à Cu^I (voir Cu⁰) mais la génération d'O₂ (ou d'oxygènes de surface) issu de l'oxydation de l'eau pourrait tirer le processus dans l'autre sens. Ce phénomène pourrait conduire à la désactivation du catalyseur.

La Figure 55 schématise les différents processus observés par XAS in-situ concernant le dépôt de cuivre sur TiO_2 .

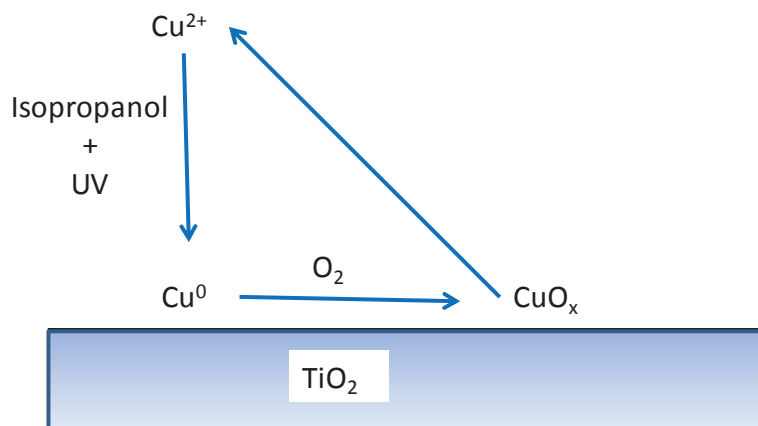


Figure 55 : Schéma des différentes étapes du processus de dépôt de cuivre sur TiO_2

Enfin, la comparaison des dépôts de cuivre sur Pt/TiO_2 et TiO_2 seul a montré l'importance des particules de Pt quant à l'amélioration du processus de dépôt tant en quantité que concernant la nature du cuivre déposé. La formation de Cu^{I} semble favorisée sur Pt/TiO_2 .

Le système $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ reste néanmoins un matériau versatile et des précautions particulières seront à prendre lors de son utilisation en réduction photocatalytique de CO_2 tant en terme de mise en place que d'interprétation des résultats. En effet, des précautions de conservation particulières, sans doute afin de conserver le cuivre à l'état I, avaient été prises par l'équipe de Zhai et al.²³ après la synthèse de leur matériaux de type $\text{Cu}_2\text{O-Pt-TiO}_2$.

La spectroscopie d'absorption X permet d'analyser le matériau dans sa totalité et non uniquement sa surface. Cependant, les analyses MET-EDX ont montré un recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche à base de cuivre pour les composites $\text{Cu}_2.5\text{@Pt}$. En ce qui concerne les composites plus concentrés en cuivre, toutes les particules de Pt semblent recouvertes. Cependant, un débordement de la couche de SC2 sur les cristaux de TiO_2 est observé. Les différentes caractérisations de surface et du bulk ont fait état de la présence de Cu_2O parmi des phases à base de Cu^{II} (de type CuO et Cu(OH)_2) et de cuivre métallique. Par soucis de simplicité, le composite sera toujours nommé $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ dans la suite du document. La présence des semiconducteurs Cu_2O et CuO , possédant des bandgaps étroits, pourrait donner lieu à une absorption dans le visible du photocatalyseur. Des analyses en spectroscopie de réflexion diffuse ont alors été réalisées afin de vérifier cette hypothèse.

V Propriétés optiques du composite

1 Spectres d'absorption UV-visible des composites, obtenus par spectroscopie de réflexion diffuse

Des analyses en spectroscopie de réflexion diffuse ont été réalisées sur la série de matériaux $\text{Cu}_y\text{@PT3}$. Les spectres d'absorption UV-Visible obtenus ont été comparés aux spectres des références Cu_2O , TiO_2 P25, $\text{Cu}_{2.5}\text{@PT0}$ et $3\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Tous ces spectres sont compilés sur la Figure 56.

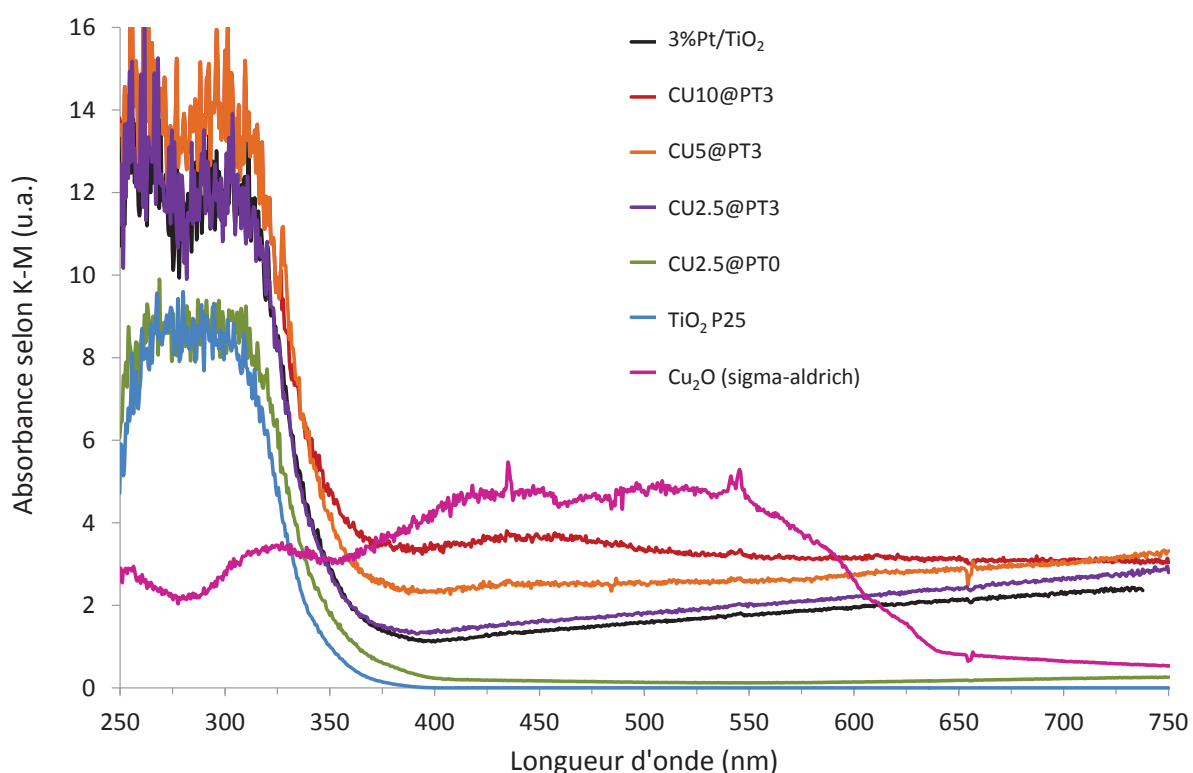


Figure 56 : Spectres d'absorption UV-Visible obtenus pour les composites $\text{Cu}_y\text{@PT3}$, comparés aux références associées

Tout d'abord, le spectre de la référence sans Pt, $\text{Cu}_{2.5}\text{@PT0}$, semble s'étendre plus vers la région du visible par rapport à celui de TiO_2 P25. Cette observation est en accord avec la présence de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, matériaux absorbant dans le visible. Ensuite, l'absorption caractéristique du Pt, déjà mentionnée au chapitre 2, se remarque sur le spectre de Pt/TiO_2 . Enfin, en comparaison à ce dernier, les trois composites semblent absorber une quantité de photons plus importante dans le visible.

Afin de rendre compte de ce phénomène de façon plus flagrante, le spectre de Pt/TiO₂ a été soustrait à ces trois spectres sur la Figure 57.

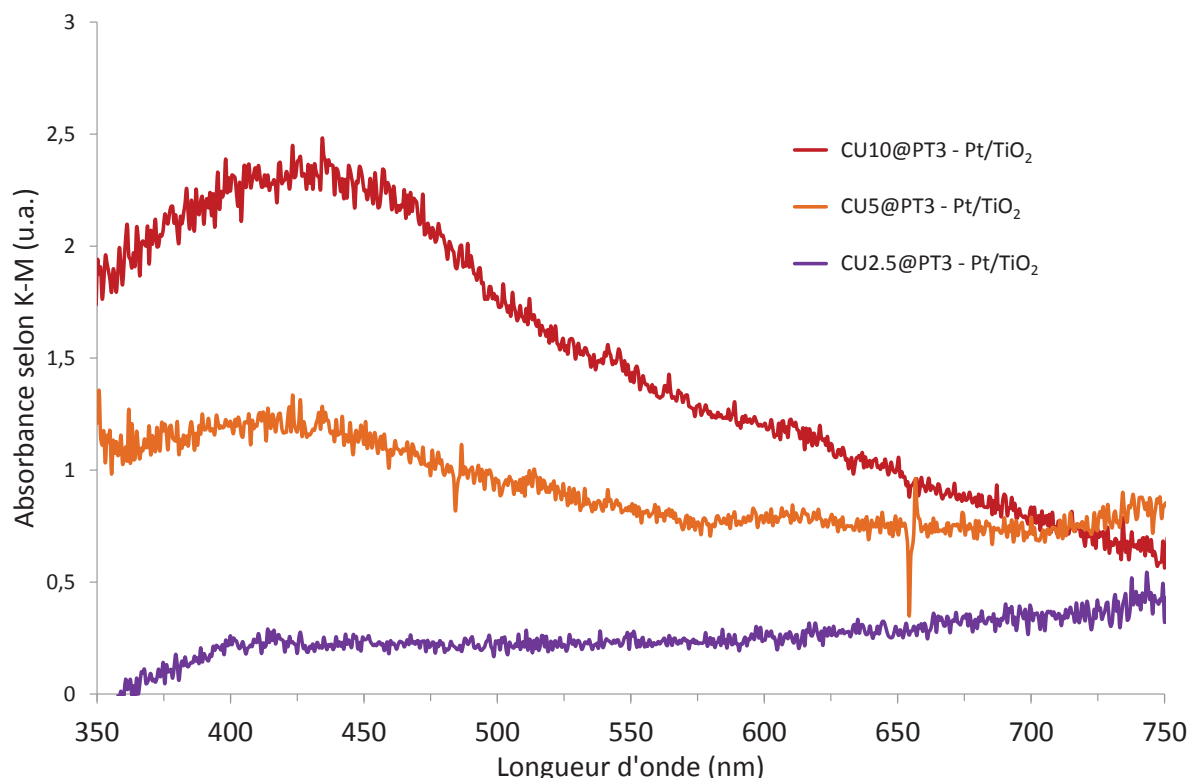


Figure 57 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites CUy@PT3 sans la contribution du support Pt/TiO₂

D'après ces spectres, plus la quantité de cuivre augmente, plus l'absorption du composite dans le visible est marquée. Ceci est en adéquation avec la présence de Cu₂O rapportée par l'XPS pour le composite CU2.5@PT3. Pour les deux autres composites, Cu₂O contribue à cette absorption mais CuO également. En effet, la présence de 0,4 pds% de cuivre sous forme CuO (pour 4,3 pds% de Cu total) pour le composite CU5@PT3 semble également participer à l'absorption dans la région du visible. Pour le composite CU10@PT3 cette contribution est encore plus flagrante, la teneur en Cu de type CuO s'élevant à 2,2 pds% (pour 7,4 pds% de Cu total). Ceci n'est pas surprenant étant donné que le bandgap de CuO est de 1,2 eV contre 2,05 eV pour Cu₂O. Néanmoins, la présence de CuO n'est pas idéale en raison du potentiel de sa bande de conduction trop élevé pour permettre la réduction de CO₂ par les électrons étant photogénérés au sein de ce semiconducteur. L'activité de ces catalyseurs envers la réduction photocatalytique de CO₂ avec H₂O pourra cependant être comparée en connaissance de cause.

Les matériaux semblant s'approcher du matériau cible, c'est-à-dire comportant des hétérojonctions SC2-M-SC1, des analyses UPS ont été mis en œuvre afin de rendre compte d'un schéma de transfert électronique en Z prenant potentiellement place entre les différents éléments composant ces jonctions.

2 Modifications induites par les dépôts métalliques sur les propriétés semiconductrices.

L'UPS va nous permettre d'appréhender les modifications apportées par les dépôts successifs de Pt et Cu sur les propriétés semi conductrices du TiO_2 . La comparaison des spectres UPS obtenus pour l'analyse des échantillons TiO_2/ITO , $(\text{Pt}/\text{TiO}_2)/\text{ITO}$, et $(\text{Cu}_2\text{O}@ \text{Pt}/\text{TiO}_2)/\text{ITO}$ pourrait conduire à l'observation d'une modification de la structure électronique de valence. Le matériau choisi pour l'étude est le lot CU10@PT3 de par sa teneur élevée en cuivre (7,4 pds%). Afin d'interpréter les mesures UPS, une comparaison progressive de la construction de l'objet que nous cherchons à caractériser a été réalisée. Les spectres bruts des trois matériaux ont été obtenus et sont présentés sur la Figure 58.

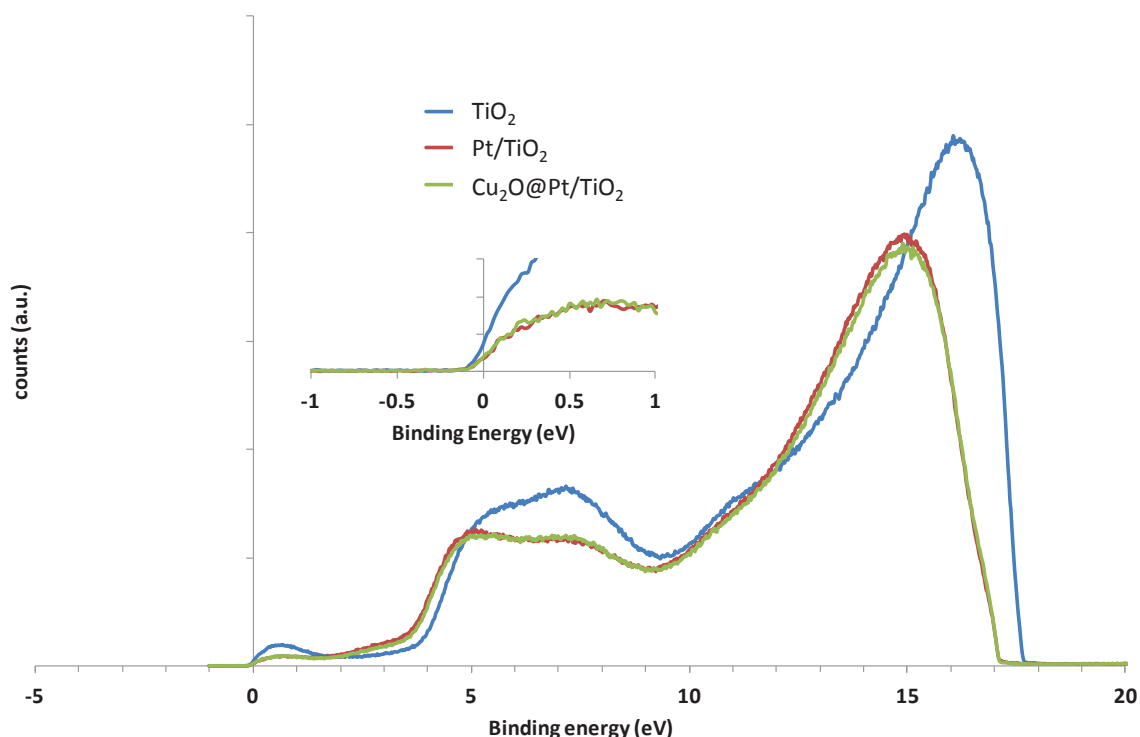


Figure 58 : Spectres UPS bruts obtenus pour les différents matériaux présents au cours de la construction du composite

Un premier traitement mathématique consiste à caler les spectres en énergie sur le cutoff des niveaux profonds de Ti donnant lieu aux spectres présentés sur la Figure 59.

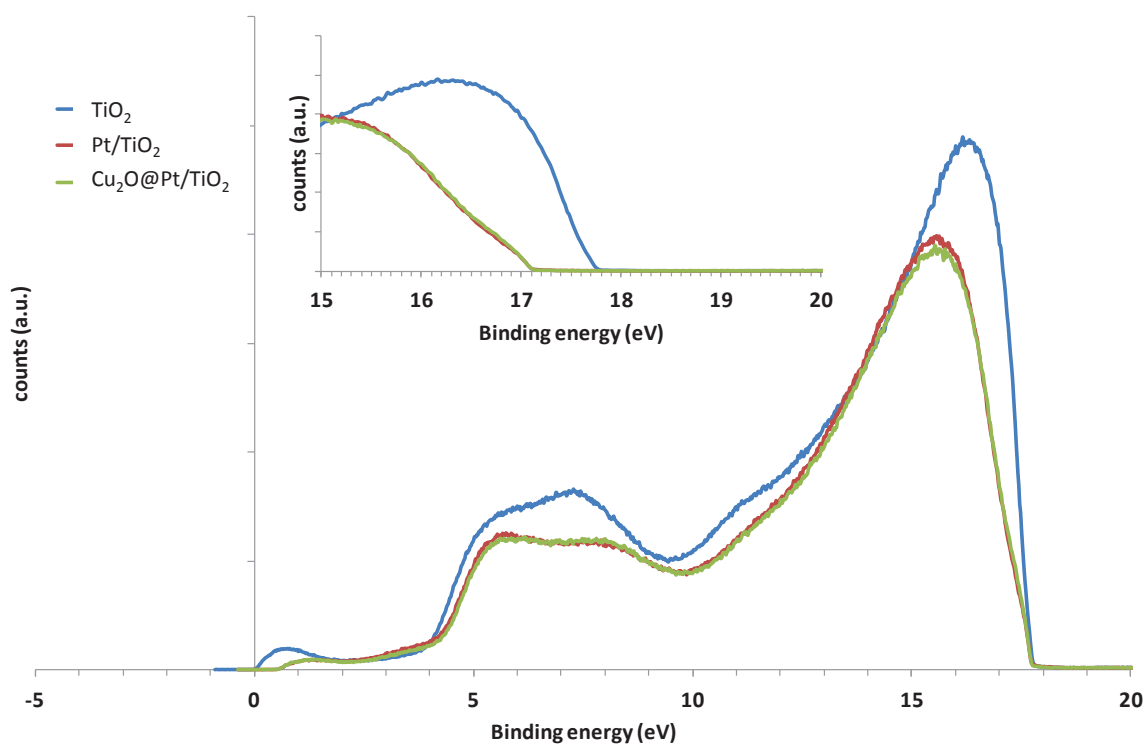


Figure 59 : Spectres UPS calés en énergie, obtenus pour les différents matériaux présents au cours de la construction du composite

Ensuite les spectres sont normalisés sur le maximum des niveaux profonds de Ti. Le résultat de cette normalisation est présenté sur la Figure 60.

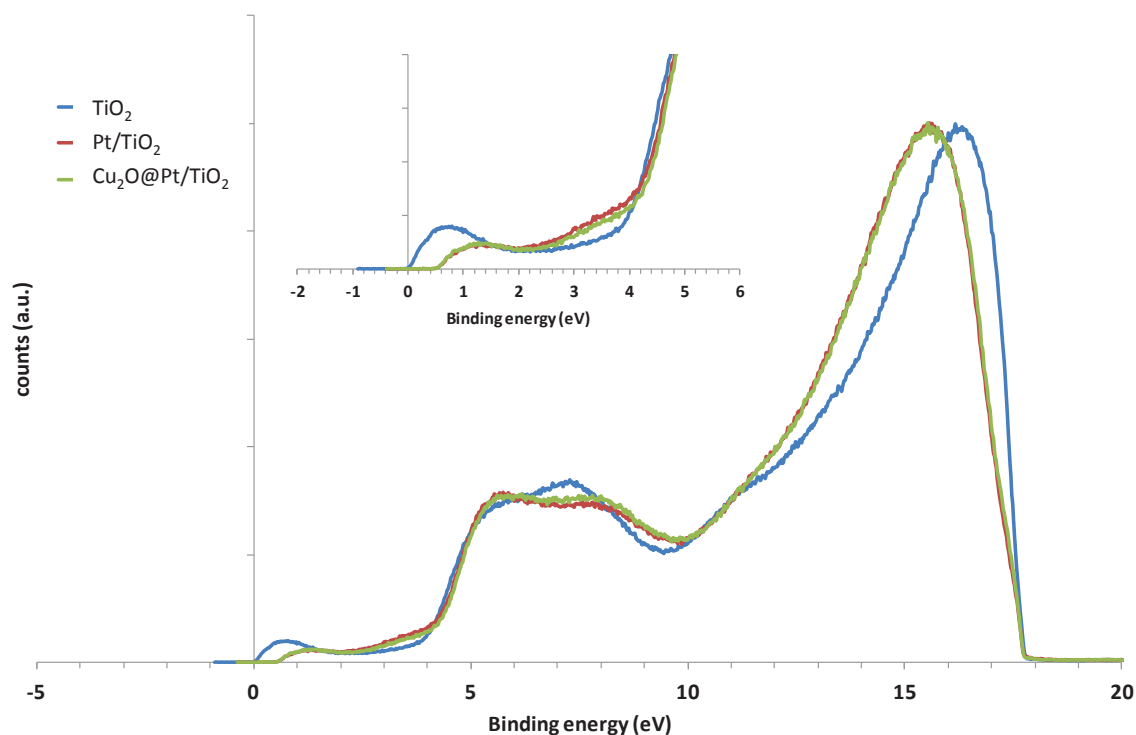


Figure 60 : Spectres UPS calés en énergie et normalisés, obtenus pour les différents matériaux présents au cours de la construction du composite

La zone à laquelle nous allons nous intéresser pour la comparaison des matériaux va de 0 à 10 eV. Sur la Figure 61, les niveaux électroniques qui correspondent aux orbitales O 2p et qui constituent la bande de valence de TiO₂ peuvent être identifiés.

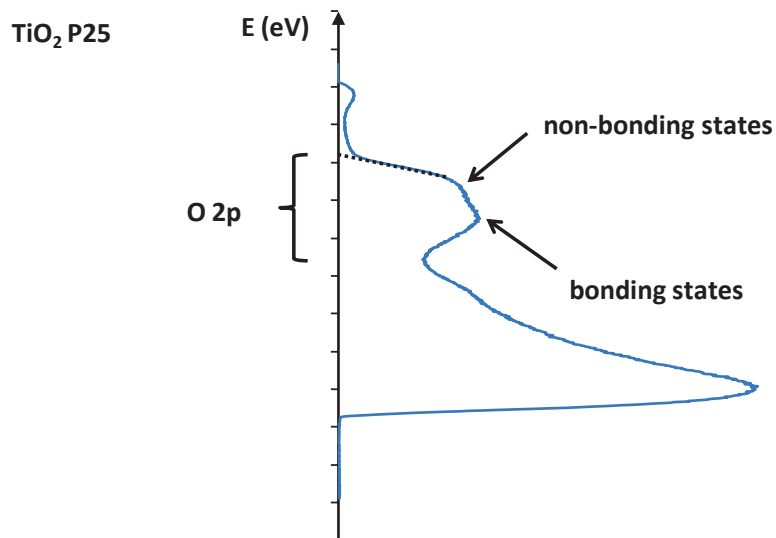


Figure 61 : Visualisation des niveaux électroniques constituant la bande de valence de TiO₂ P25

L'interception de l'extrapolation du sommet de ces orbitales (trait pointillé sur la Figure 61) avec l'axe en énergie donne la position du sommet de la bande de valence. En considérant une largeur de bande interdite de 3,2eV, le bas de la bande conduction de TiO₂ peut alors être positionné comme le montre la Figure 62.

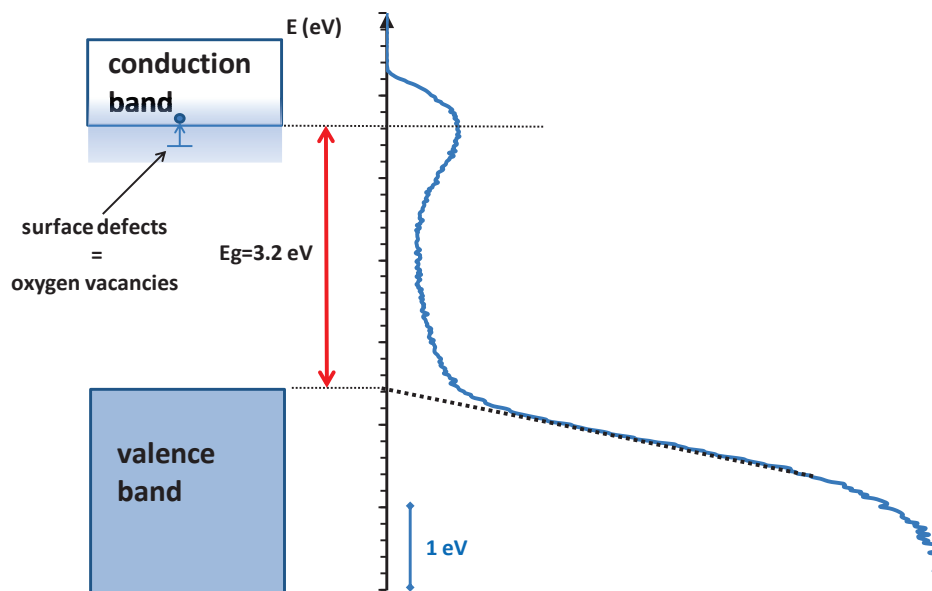


Figure 62 : Positionnement des bandes de valence et de conduction de TiO₂ sur le spectre UPS

Les niveaux électroniques occupés observés autour du bas de la bande de conduction peuvent être attribués aux défauts cristallins responsables du caractère n de TiO₂.

En appliquant la même méthodologie, le spectre UPS calé normalisé de Pt/TiO₂ est obtenu. Sa comparaison avec celui de TiO₂, présentée sur la Figure 63, montre une disparition partielle des niveaux occupés proche de la bande conduction et l'apparition de niveaux occupés au-dessus de la bande valence.

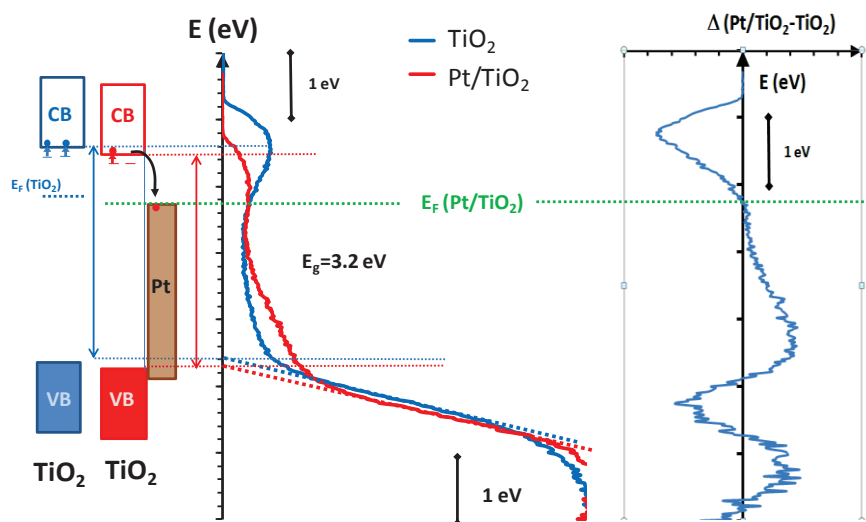


Figure 63 ; Comparaison des spectres UPS calés normalisés de TiO₂ et Pt/TiO₂

La disparition des niveaux occupés proche de la bande de conduction s'explique par le transfert des électrons de ces niveaux de Ti 3d vers Pt par formation d'une jonction Pt/TiO₂. Les niveaux occupés qui apparaissent correspondent aux niveaux occupés de Pt. Ce fait est schématisé plus explicitement sur la Figure 64.

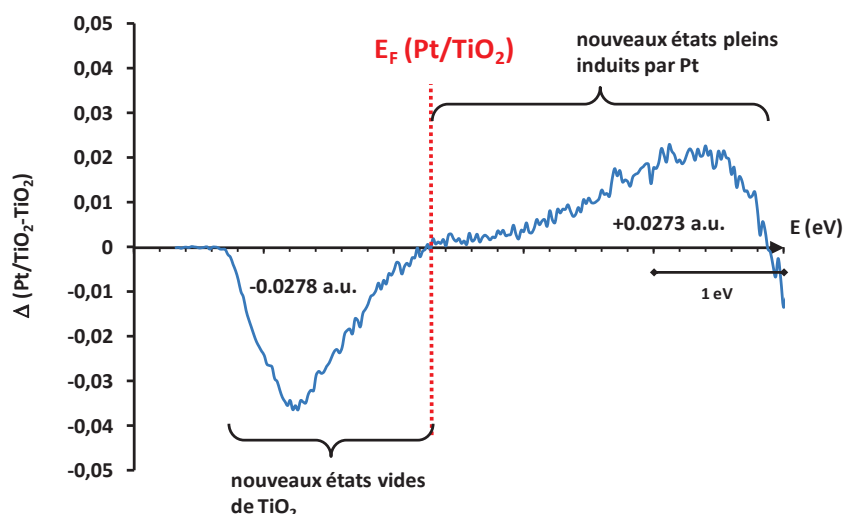


Figure 64 : Positionnement des phénomènes disparition-apparition de niveaux électroniques sur le spectre UPS de Pt-TiO₂ sans la contribution du spectre de TiO₂

Le potentiel de la bande de conduction correspond à l'abscisse du premier pic et le potentiel de la bande de valence correspond à l'intersection de la tangente du creux suivant avec l'axe des abscisses. D'après la Figure 65, des différences sont d'ores et déjà remarquées entre les trois échantillons quant aux positions des bandes de valence et de conduction.

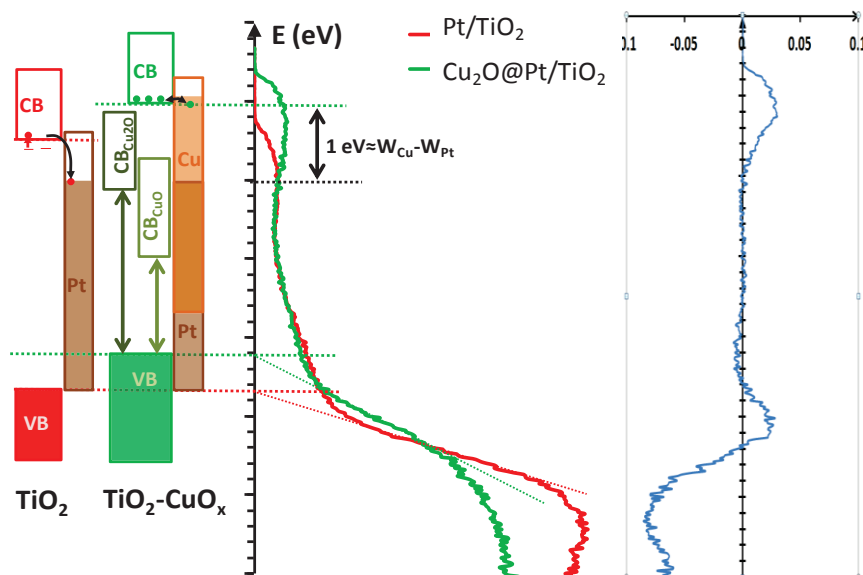


Figure 65 : Comparaison des spectres UPS calés normalisés obtenus pour les pour les différents matériaux présents au cours de la construction du composite

La comparaison avec le spectre calé normalisé du composite $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$ montre un décalage du sommet de la position des orbitales $\text{O}2p$, conséquence possible d'un décalage de la position de la bande de valence du composite par rapport aux références Pt/TiO_2 et TiO_2 . De plus, des nouveaux états occupés, proches du bas de la bande conduction, semblent apparaître. Ces derniers peuvent potentiellement être attribués aux niveaux occupés induits par la présence de Cu. Cependant, cette étude UPS est relative, une série de caractérisations électrochimiques serait nécessaire afin d'obtenir les positions des potentiels des bandes de conduction et de valence en absolu. A ce stade de l'étude, il semble difficile de confirmer l'existence d'un schéma en Z de transfert électronique existant entre les différents composants du système. Mais, les déplacements observés concernant la position de la bande de valence sont un bon espoir de validation du concept en Z.

Conclusions : validation du concept

Différentes techniques de caractérisations ont été employées afin de définir le système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. La synthèse de ce composite étant constituée de deux étapes, le matériau Pt/TiO_2 a tout d'abord été caractérisé. Le dosage du platine élémentaire a été réalisé par ICP-OES et FX. En règle générale, pour les teneurs inférieures ou égales à 2,5 pds%, la teneur visée est atteinte. Cependant, il a été remarqué que des précautions de conservation du précurseur acide hexachloroplatinique devaient être prises en raison du caractère hygroscopique de ce dernier. Des observations différentes ont été faites pour les matériaux Pt/TiO_2 plus concentrés en platine. En effet, la différence entre la teneur visée et la teneur dosée semble s'accroître avec la teneur en platine. Ce phénomène est la conséquence d'une compétition d'absorption des photons entre le platine et TiO_2 . Ainsi il serait nécessaire d'accroître la durée d'irradiation afin d'atteindre la teneur désirée. La MET a permis de montrer que le platine se déposait sous forme de nanoparticules rondes d'environ 3 nm pour tous les échantillons. De plus, l'ajout progressif de précurseur tout au long de l'irradiation semble conduire à une meilleure répartition des particules en surface de TiO_2 . Ce type d'ajout paraît également bénéfique à la formation de Pt à l'état métallique. En effet, un ajout non progressif de précurseur conduirait seulement à la réduction partielle du platine (90%). Ainsi, les lots de Pt/TiO_2 préparé par ajout progressif ont été sélectionnés pour préparer les composites $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ candidats aux tests photocatalytiques.

La deuxième phase de caractérisation consistait à décrire au mieux le composite final. Pour ce faire, le dosage du cuivre a été effectué en premier lieu. Comme pour Pt/TiO_2 , une compétition d'absorption entre le cuivre et TiO_2 a été remarqué rendant nécessaire l'augmentation de la durée d'irradiation avec la teneur visée. Les clichés de microscopie ainsi que les analyses EDX associées ont fait état d'un recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche à base de cuivre pour les matériaux les moins concentrés en cuivre. Cependant, l'accroissement de la teneur en SC2 conduit à un enrobage des particules de Pt aussi bien que de cristaux de TiO_2 . Des analyses XPS ainsi que l'adsorption de molécule sonde suivie par FTIR ont été effectuées afin de définir la nature de la couche à base de cuivre et de potentiellement quantifier le recouvrement. L'XPS a révélée la présence de Cu_2O et d'une couche de passivation plus ou moins stable sous faisceau et ultravide. Ces résultats mettent en avant le caractère versatile du système et les précautions à prendre concernant l'interprétation de résultats XPS, nécessairement réalisées dans des conditions sévères et donc

différentes des conditions d'utilisation et d'existence du matériau. L'adsorption de molécule sonde ne s'est pas révélée être une technique adéquate pour quantifier le recouvrement en raison de l'hétérogénéité du matériau et encore une fois de son caractère versatile. La caractérisation du bulk a été entreprise par XANES. En plus de la présence de Cu^{II} et Cu^{I} , les résultats obtenus sur les cinq composites font état de la présence de Cu^0 , potentiellement en interaction forte avec le platine au cœur de la jonction SC2-Pt. Les analyses in-situ ont encore une fois mis en évidence l'instabilité du système notamment à l'air. La mise en solution aqueuse du composite en présence d'oxygène conduirait à un leaching d'une partie du cuivre déposé, sous forme Cu^{II} . Ce phénomène serait accentué à l'obscurité. Ces résultats nous indiquent les précautions à prendre lors de l'utilisation de ces photocatalyseurs en réduction de CO_2 avec H_2O . Des tests photocatalytiques en configuration gaz seraient alors préférés aux tests en phase liquide. En définitif, les systèmes pourraient être décrit de façon simplifiés par les schémas de la Figure 66.

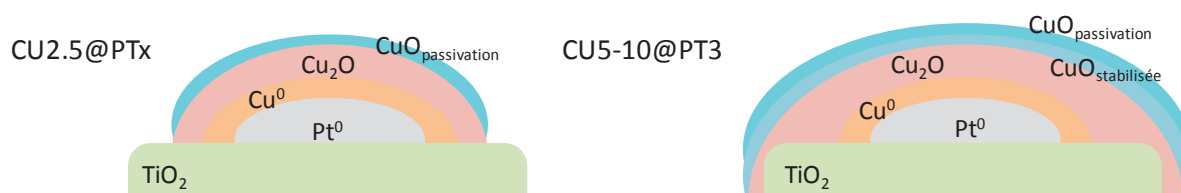


Figure 66 : Schéma descriptif simplifié des différents composites $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$

Les propriétés optiques du composite ont été étudiées par spectroscopie de réflexion diffuse. Les spectres d'action des composites semblent s'étendre à la région visible. Ceci étant potentiellement la conséquence du dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ en surface de Pt/TiO_2 . Il serait néanmoins indispensable qu'une réduction préalable de la couche CuO prenne place lors des premières minutes de tests photocatalytiques. En effet, de part le potentiel de sa bande de conduction, ce semiconducteur n'est pas adéquat pour la réduction de CO_2 . D'ailleurs, l'oxydation de Cu_2O par l' O_2 issu de la réaction d'oxydation de l'eau au cours du test pourrait conduire à la désactivation du catalyseur $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$. Enfin, l'étude des propriétés semiconductrices potentiellement innovantes du matériau a été réalisée par UPS. Un déplacement du potentiel de la bande de valence du composite par rapport à la référence Pt/TiO_2 a été remarqué. Néanmoins, sans caractérisations électrochimiques permettant de placer ces potentiels en absolu, il est difficile de certifier l'existence d'un schéma de transfert électronique en Z entre les différents éléments conducteurs et semiconducteurs du système. Les matériaux semblant s'approcher de très près des photocatalyseurs cibles, ils ont été testé en réduction photocatalytique de CO_2 avec H_2O sous UV-Visible.

Références bibliographiques

- ¹ ICP periodic table guide, Inorganic ventures, 2014
- ² Techniques spectroscopiques d'analyse, Spectroscopie de fluorescence atomique, Mesures physique Annecy, MPh2 SE3 ME3, P. Galez, 2011
- ³ Surface studies of supported model catalysts, C. R. Henry, Surf. Sci. Reports, 31, 231-325, 1998
- ⁴ Parallel IR spectroscopic characterization of CO chemisorptions on Pt loaded zeolithes, P. Kunanek, H.-W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, Micro. Meso. Mat., 77, 89-86, 2005
- ⁵ Infrared study of the oxidation of carbon monoxide over Pt/Al₂O₃, J. A. Anderson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 1197-1201, 1992
- ⁶ Application of infrared spectroscopy and surface potential measurement in a study of the oxidation of carbon monoxide on platinum, H. Heyne, F. C. Tompkins, Proc. A. Roy. Soc. (London), 292, 460-478, 1966
- ⁷ Caractérisation de catalyseurs métalliques supports par spectroscopie XANES – Apport du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux, A. Gorzyca, Thèse de l'université de Grenoble, 2014
- ⁸ Peroxidase-like activity of water-soluble cupric oxide nanoparticles and its analytical application for detection of hydrogen peroxide and glucose, W. Chen, J. Chen, Y. -B. Feng, L. Hong, Q.-Y. Chen, L.-F. Wu, X.-H. Lin, X.-H. Xia, Analyst, 137, 1706-1712, 2012
- ⁹ Photocatalytic degradation of camphor by suspended and immobilized photocatalysts, C. Sirtori, A. M. de Freitas, S. T. Fujiwara, P. Peralta-Zamora, J. Braz. Chem. Soc., 23, 1563-1569, 2012
- ¹⁰ Efficient photocatalysts from polymorphic cuprous/Zinc oxide microstructures, R. Li, L. Yu, X. Yan, Q. Tang, RSC Adv ; 5, 11917-11924, 2015
- ¹¹ Photogenerated electron reservoir in hetero-p-n CuO-ZnO nanocomposite device for visible-light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), J. Yu, S. Zhuang, X. Xu, W. Zhu, B. Feng, J. Hu, J. Mater. Chem. A, 3, 1199-1207, 2015
- ¹² Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, J. Rodriguez, Université de Grenoble, 75, 2013
- ¹³ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, 73, 1995
- ¹⁴ ISO 15472:2010(fr), Analyse chimique de surfaces, spectromètres de photoélectrons X, étalonnage en énergie, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15472:ed-2:v1:fr>
- ¹⁵ Hydrogen adsorption on the Pt(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°- Sn surface alloy studied by high resolution core level photoelectron spectroscopy, E. Janin, M. Björkqvist, T. M. Grehk, M. Göthelid, C.- M. Pradier, U. O. Karlsson, A. Rosengren, App. Surf. Sci., 99, 371-378, 1996

-
- ¹⁶ Platinum sulphide by XPS, J. Dembowski, L. Marosi, M. Essig, *Surf. Sci. Spectra*, 2, 104-108, 1993
- ¹⁷ ESCA study of sputtered platinum films, G. M. Bancroft, I. Adams, L. L. Coastsworth, C. D. Bennewitz, J. D. Brown, W. D. Westwood, *Anal. Chem.*, 47, 586-588, 1975
- ¹⁸ The X-ray photoelectron spectroscopy of the 5-hydroxy-6-methyl-3,4-pyridinium dimethanol hexachloroplatinates (IV), A. Katrib, M. S. El Ezaby, *Inorg. Chim. Acta*, 36, L405-L406, 1979
- ¹⁹ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, 234, 1995
- ²⁰ FTIR spectroscopy study of CO and NO adsorption and co-adsorption on Pt/TiO₂, E. Ivanova, M. Mihaylov, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, K. Hadjiivanov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 274, 179-184, 2007
- ²¹ Infrared driven CO oxidation reactions on isolated platinum cluster oxides Pt_n⁺O_m⁺, A. C. Hermes, S.M. Hamilton, G. A. Cooper, C. Kerpel, D. J. Harding, G. Meijer, A. Fieliche, S. R. Mackenzie, *Faraday Discuss.*, 157, 213-225, 2012
- ²² Photoemission study of the adsorption of Cu on Pt(111), M. L. Shek, P. M. Stefan, I. Lindau, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, 27, 7277-7288, 1983
- ²³ Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane : platinum and copper(I) oxide co-catalysts with a core-shell structure, Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, *Angew. Chem.*, 52, 5776-5779, 2013
- ²⁴ Spectres de photoelectrons X de composés solides de cuivre, Relation entre la présence de raies satellites et l'état d'oxydation du cuivre, T. Robert et G. Offergeld, *Phys. Status Solidi A*, 14, 277-282, 1972
- ²⁵ Decomposition of copper compounds in x-ray photoelectron spectrometers, J. C. Klein, C. P. Li, D. M. Hercules, J. F. Black, *Appl. Spectrosc.*, 38, 729-734, 1984
- ²⁶ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, 87, 1995
- ²⁷ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, 220-221, 1995
- ²⁸ Impact of Pt dispersion on the elementary steps of CO oxidation by O₂ over Pt/Al₂O₃ catalysts, A. Bourane, S. Derrouiche, D. Bianchi, *J. Catal.*, 228, 288-297, 2004
- ²⁹ Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, O. Galvez, J. M. Coronado, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, *J. Catal.*, 195, 207-216, 2000
- ³⁰ Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts doped with transition metal oxides, H. Zou, S. Chen, Z. Liu, W. Lin, *Powder Technol.* 207, 238-244, 2011
- ³¹ Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on reduced Fe/ Al₂O₃ catalysts using the AEIR method in diffuse reflectance mode, J. Couble, D. Bianchi, *Appl. Catal. A: General*, 409-410, 28-38, 2011

-
- ³² FTIR study of low-temperature CO adsorption on Cu-ZSM-5 : Evidence of the formation of $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$ species, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, J. Catal, 191, 480-485, 2000
- ³³ FTIR study of CO interaction with Cu/TiO₂, Tz. Venkov, K. Hadjiivanov, Catal. Comm. 4, 209-213, 2003
- ³⁴ Solid Base Catalysis, Y. Ono, H. Hattori, Springer series in chemical physics, Tokyo Institut of Technology, 101, 27, 2011
- ³⁵ Infrared spectra of carbon monoxide, carbone dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide and nitrogen adsorbed on copper oxide, J. W. London et A. T. Bell, J. Catal., 31, 32-40, 1973,
- ³⁶ A low-temperature IR sepctroscopic study of selective adsorption of NO and CO on CuO/ γ -Al₂O₃, Y. Fu, Y. Tian, P. Lin, J. Catal, 132, 85-91, 1991

Chapitre IV :
Performances :réduction
photocatalytique du CO₂

Etude du système :
Cu₂O@Pt/TiO₂

Sommaire du chapitre IV

REDUCTION DES CARBONATES PAR PHOTOCATALYSE EN PHASE LIQUIDE	200
I Matériels et méthodes	201
II Résultats des tests de réduction des carbonates	204
III Conclusions des tests préliminaires	215
<u>TEST DE PHOTOREDUCTION DU CO₂ PAR PHOTOCATALYSE EN PHASE LIQUIDE ET GAZEUSE.</u>	<u>216</u>
I Matériels et méthodes	216
II Résultats des tests en configuration liquide	219
III Résultats des tests en configuration gaz	220
1 Observation d'une activité en configuration batch	220
2 Tests phase gaz en mode continu	221
<u>CONCLUSIONS</u>	<u>230</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>233</u>

Les photocatalyseurs développés dans les chapitres précédents sont destinés à la valorisation du dioxyde de carbone par réduction photocatalytique en présence d'eau et sous lumière UV-Visible pour produire du méthanol, de l'acide formique, du formaldéhyde, du méthane, ...

Dans cette partie nous allons aborder ce sujet selon deux axes :

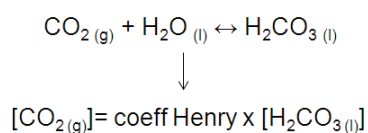
- La conversion en phase liquide ; compte tenu des équilibres chimiques mis en jeu lors de la mise en contact de CO_2 et d'eau, nous avons choisi d'étudier la conversion catalytique de carbonates en solution dans un réacteur semi ouvert.
- La conversion en phase gaz. Dans ce cas, du CO_2 et de la vapeur d'eau sont convertis dans un réacteur photocatalytique ouvert.

Parmi les différents photocatalyseurs potentiels envisagés lors de notre étude, la majorité de nos recherches a porté sur la synthèse et la caractérisation du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. C'est donc tout d'abord, sur ce système que nous avons mis en place des méthodologies de conversion photocatalytique en phase liquide ou gazeuse.

Réduction des carbonates par photocatalyse en phase liquide

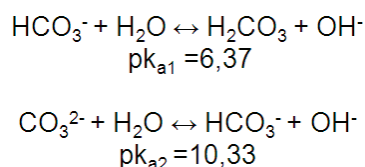
Comme montré dans la littérature¹, dans le cas de tests en phase liquide, il est possible de faire buller le CO₂ dans une solution aqueuse plus ou moins acide ou d'utiliser des ions carbonates et hydrogénocarbonates afin de former l'acide carbonique qui est une des espèces pouvant réagir lors de la réaction photocatalytique.

Toutefois, l'équilibre entre le CO_{2(g)} et CO_{2(aq)} est régi par l'équation de Henry présentée ci-après. Une approximation communément utilisée tend à définir également l'équilibre CO_{2(g)}/H₂CO₃ en phase aqueuse. Ainsi, on obtient l'équation suivante :



A 20°C, la solubilité de CO₂ est de 1,7g/L. A noter que le CO_{2(aq)}, s'il est activé, peut réagir directement sans passer par la transformation en acide carbonique.

Lors de l'utilisation de carbonates en solution aqueuse, la présence des différentes espèces en solution, notamment l'acide carbonique, est régie par les deux équations suivantes :



Selon le pH du milieu réactionnel les différentes espèces sont présentes en différentes proportions comme le montre la Figure 1.

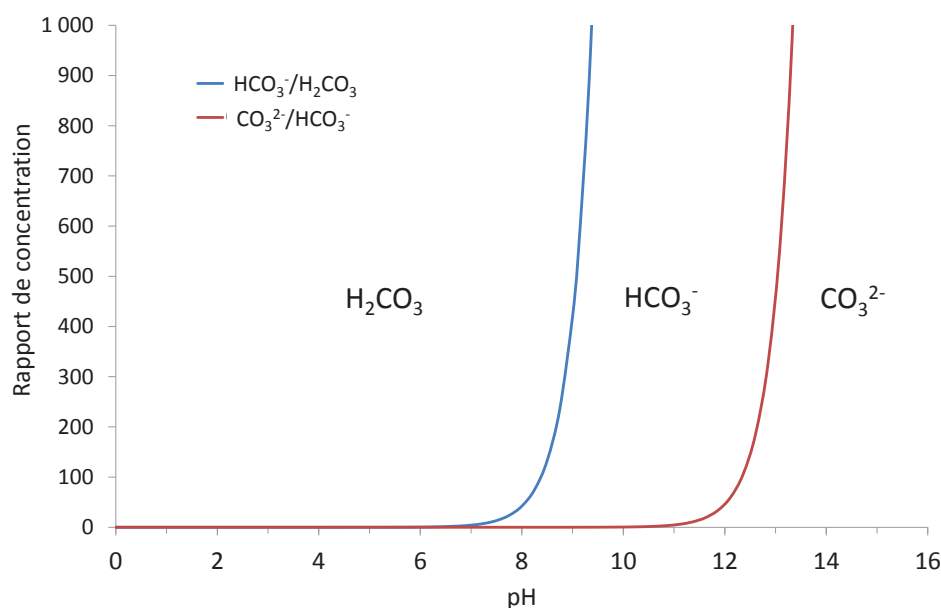


Figure 1 : Diagramme de prédominance des espèces carbonates en solution en fonction du pH

Par soucis de simplification, nous avons donc choisi de réaliser les tests en phase liquide en partant de carbonates en solution.

I Matériels et méthodes

Le banc de test, schématisé sur la Figure 2, est composé d'un réacteur Pyrex® (fabriqué par Verre Equipements) semi-ouvert parfaitement agité thermostaté, balayé par un flux d'argon. Le mélange réactionnel est irradié avec une lampe Xénon 300 W (Max-302 ASAHI SPECTRA) à travers la fenêtre optique Pyrex® composant le fond du réacteur.

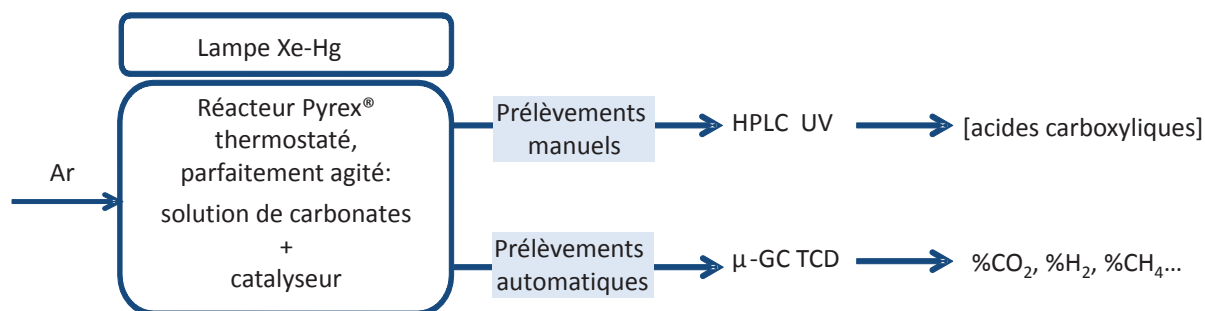


Figure 2 : Schéma du banc test utilisé pour la réduction photocatalytique des carbonates

A l'intérieur du réacteur, sont introduit 60 ml d'une solution aqueuse de K_2CO_3 (sigma-Aldrich) à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH = 11,7) ainsi que 100 mg de catalyseur. La concentration en catalyseur a été choisie afin que la totalité du flux lumineux entrant soit absorbée par la

poudre. Cette concentration a été choisie sur la base de travaux antérieurs dans le laboratoire. Pour TiO₂ P25 et pour une fenêtre optique de 20 cm², la concentration optimale est 1 g/L. Le réacteur est tout d'abord purgé grâce à un bullage d'argon à un débit de 100 ml.min⁻¹ dans le milieu réactionnel pendant 60 min. Quelques minutes avant le début du test, autrement dit la mise sous irradiation, ce flux d'argon est réduit à 5 ml.min⁻¹. Toutes les 6 min pendant 20 h, des prélèvements de la phase gazeuse sont réalisés et analysés par micro-GC muni d'un détecteur à conductivité thermique (modèle 3000A, Agilent technologies, SRA instruments) à intervalles de temps réguliers. Il est alors possible de suivre l'évolution des concentrations en H₂, CO₂, O₂, CH₃OH, CH₄ dans le ciel du réacteur. Le logiciel Soprane assure le contrôle de l'appareil et la récupération des données. Les paramètres d'analyses choisis pour la séparation optimale des gaz dans nos conditions sont présentés dans le Tableau 1. Le micro-chromatographe est étalonné pour l'ensemble des gaz à partir de différentes bouteilles de gaz à teneurs contrôlées. Les temps de rétention, en secondes, des gaz analysés par les colonnes A et B du μ -GC sont listés dans le Tableau 2.

Tableau 1 : Paramètres d'analyses par μ -GC-TCD choisis pour le suivi de la réaction

Paramètres	Colonne A	Colonne B
Gaz analysés	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ O, CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
Type de colonne	MS5A	PPU
Dimensions	10 m x 0,32 mm	3 m x 0,32 mm
Température d'injection (°C)	80	90
Température de la colonne (°C)	80	75
Durée du rétrobalayage back-flush (s)	12	-
Pression de la colonne (psi)	28	25
Durée d'analyse (s)	240	240
Gaz vecteur	Argon	Hélium

Tableau 2 : Temps de rétention en secondes des différents gaz analysés par μ -GC-TCD

Colonne A					Colonne B				
H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ O
74	89	110	129	160	30	41	46	58	165

En ce qui concerne la phase liquide, des prélèvements manuels de 0,9 ml sont effectués toutes les 15 à 30 min durant 4 h. Un dernier prélèvement est réalisé au bout de 20 h d'irradiation. Ces échantillons liquides sont analysés par HPLC couplée à un détecteur UV réglé à 210 nm afin de doser les acides carboxyliques présents grâce à leur élution sur une colonne à principe d'exclusion ionique (ICSep Coregel 87H, 300 x 7,8 mm) chauffée à 85°C. La phase stationnaire est composée de PSDVB greffé par des groupements sulfonates chargés négativement (sulfonated polystyrene divinylbenze copolymers). La phase aqueuse éluante, injectée à un débit de 0,7 ml.min⁻¹, est acidifiée à pH 2 (H₂SO₄ à 277 µL.L⁻¹). Les modèles commerciaux des différents éléments de la chaîne HPLC sont indiqués dans le Tableau 3. Les chromatogrammes sont exploités avec le logiciel Interactive Graphics de la suite Varian StarWorkstation. L'incertitude de mesure est estimée à 5% pour les concentrations comprise entre 0,5 et 50 ppm, gamme de concentration dans laquelle nous travaillons. Au-delà cette incertitude, majoritairement due à l'intégration manuelle des pic, diminue à 1-2%.

Tableau 3 : Provenance commerciale des éléments de la chaîne HPLC

Pompe	Autosampler	Colonne	Détecteur UV
STAR 230	STAR 410	Transgenomic	STAR 325 réglé à 210 nm

L'analyse d'échantillons liquide par cette chaîne HPLC peut révéler la présence de différents acides carboxyliques, apparaissant à des temps de rétention caractéristiques sur le chromatogramme, quelques exemples sont listés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Temps de rétention en minutes de différents acides carboxyliques détectables par HPLC dans les conditions d'analyses choisies

Acide formique	Acide acétique	Acide oxalique	Acide glyoxylique	Acide lactique	Acide propanoïque	Acide succinique
HCOOH	CH ₃ COOH	HOOC-COOH	OCHCOOH	CH ₃ CHOHCOOH	CH ₃ CH ₂ COOH	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH
11,6	12,7	5,6	7,9	10,6	16,1	9,1

L'étalonnage du système HPLC permet de remonter à la concentration en un acide carboxylique identifié dans un échantillon. Les courbes d'étalonnage de l'acide oxalique, l'acide acétique et l'acide formique sont présentées en annexe.

Le banc test, le système analytique et le mode opératoire étant définis, nous avons procédé à la comparaison des propriétés catalytiques de notre système Cu₂O@Pt/TiO₂ avec les systèmes plus simples Pt/TiO₂ et TiO₂ quant à la conversion des carbonates en phase aqueuse.

II Résultats des tests de réduction des carbonates

Le matériau CU2.5@PT1 (lot T : 2 pds% Cu et 1 pds% Pt) a été testé et comparé aux photocatalyseurs 1%Pt/TiO₂ et TiO₂ P25. Ce matériau a été préparé dans un milieu contenant 90 vol% d'isopropanol à 25°C sous une intensité lumineuse maximale (capacité maximale de la lampe Xe utilisée à l'instant t). A l'issus de sa synthèse, les teneurs en éléments Pt et Cu avaient été dosés par ICP-OES à 1 pds% et 2 pds% respectivement.

Comme décrit précédemment, le milieu réactionnel (phase liquide et ciel du réacteur) a été purgé par un flux d'argon pour les trois tests pendant 60 min. La pression en dioxygène dans le ciel du réacteur, calculée à partir des analyses de la phase gazeuse lors de l'irradiation pour les trois tests, est tracée sur la Figure 3.

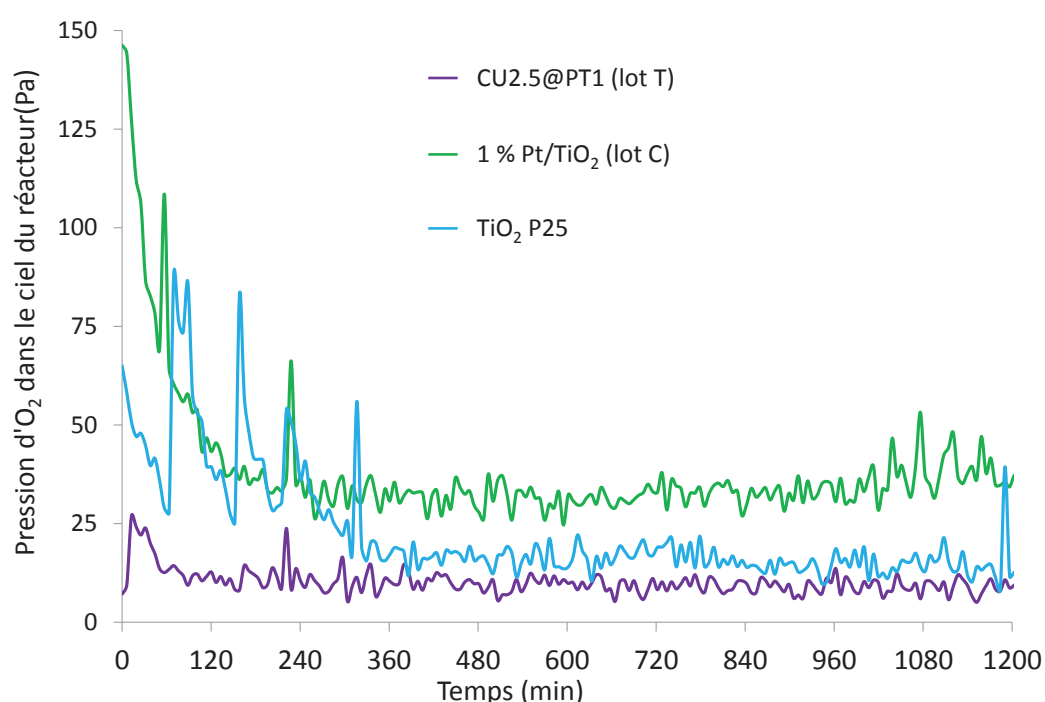


Figure 3 : Pression en O₂ dans le ciel du réacteur mesurée au long de l'irradiation pour les tests des matériaux CU2.5@PT1 , 1%Pt/TiO₂ et TiO₂ P25

Cette présence d'oxygène dans ciel du réacteur est la conséquence de l'usure du joint caoutchouc au sommet de la pôle d'agitation. Néanmoins, la quantité résiduelle d'O₂ dissoute, calculée grâce à la loi de Henry, est inférieure à 0,05 $\mu\text{mol/L}$.

La production de protons alimentant la réaction de réduction des carbonates est nécessaire à la formation de composés hydrogénocarbonés. La réaction parasite de recombinaison des

protons issus de réduction de l'eau en H_2 doit donc être limitée. Le suivi de la production d' H_2 au cours des tests est donc un indicateur potentiel de l'activité du système considéré quant à la réaction désirée. Plus cette production est faible, plus la sélectivité, voire l'activité, du système envers la formation de composés hydrogénocarbonés à partir des carbonates peut être importante. Le suivi des productions d' H_2 pour les trois tests comparés est présenté sur la Figure 4.

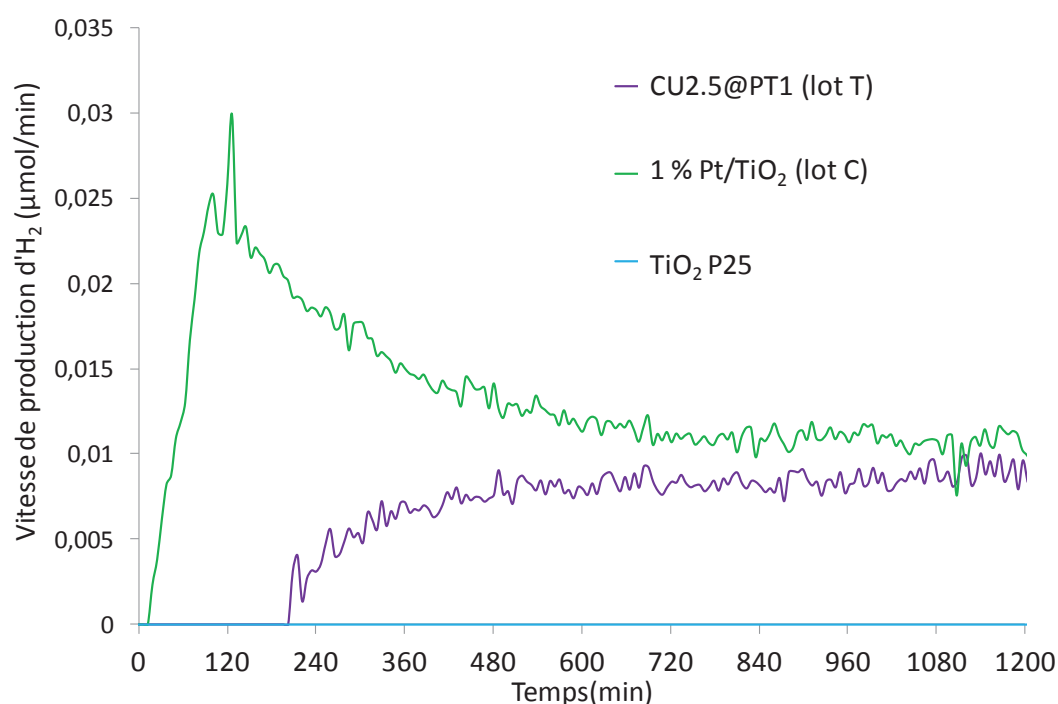


Figure 4 : Vitesses de production d' H_2 mesurées lors des tests de réduction des carbonates en phase liquide pour les matériaux Cu2.5@PT1, 1%Pt/TiO₂ et TiO₂ P25

Ces courbes rendent clairement compte d'une différence de comportement concernant la recombinaison des protons issus de l'oxydation de l'eau (dissociation de l'eau) ou présents en solution. Ces résultats semblent en accord logique avec la quantité de sites HER présents en surface du matériau testé. Aucune production d' H_2 n'a été observée sur TiO₂ P25 lequel ne comporte pas de sites HER clairement identifiés. Les particules de Pt étant partiellement recouvertes sur le système Cu₂O@Pt/TiO₂ par rapport au système Pt/TiO₂, la production d' H_2 pour notre composite est attendue inférieure. Cette différence de comportement est fortement constatée durant les 500 premières min. Tandis qu'après cette première étape, les vitesses de production d' H_2 semblent converger vers des valeurs identiques pour les deux matériaux. Deux phénomènes sont ainsi observés : la désactivation du photocatalyseur Pt/TiO₂ et l'activation du système composite vis à vis de la production photocatalytique d' H_2 .

Concernant Pt/TiO₂, après l'étape de remplissage du réacteur c'est-à-dire à partir de 120 min de test, la production d'H₂ diminue de façon brutale jusqu'à 500 min puis se stabilise. Un phénomène pourrait expliquer cette désactivation : la formation d'oxygène elle aussi issue de la dissociation de l'eau. En effet, l'O₂, produit secondaire de cette réaction, peut piéger les électrons photogénérés pour former le radical superoxyde O₂^{•-}. Ce radical est alors à l'initiative d'un enchainement de réactions dont la consommation de protons pour former le radical hydroperoxyde HO₂[•]. L'action de ces radicaux peut conduire à la dégradation d'espèces organiques présentes dans le milieu. On observera alors à nouveau de l'hydrogène (et du CO₂) ce qui n'est pas le cas. Une hypothèse plus probable, toujours liée à la génération d'O₂ durant le processus de dissociation de l'eau en H₂, est que la présence d'O₂ à proximité des particules de Pt pourrait conduire à leur oxydation partielle. La compétition entre la réduction des protons et celle de O₂ conduirait à un état stationnaire, potentiellement observé sur la Figure 4. Ainsi, lorsque la quantité d'oxygène naissant croît, la production d'H₂ décroît pour Pt/TiO₂. La quantité d'O₂ produit étant potentiellement faible par rapport la teneur en O₂ initialement présent dans le ciel de réacteur, celle-ci n'a pas pu être détectée.

La désactivation observée pour Pt/TiO₂ pourrait également provenir d'un empoisonnement de celui-ci par des composés carbonés issus de la réduction des carbonates. Néanmoins, une désactivation continue serait alors attendue, ce qui n'est pas observé puisqu'un état stationnaire semble atteint.

Enfin, le potentiel frittage des particules de Pt, pouvant conduire à une diminution continue de la surface des sites HER et donc de la production d'H₂, ne semble pas être une explication suffisante en raison de l'état plutôt stationnaire observé.

N'observant que le produit de réaction H₂ dans la phase gaz lors des tests et pour attester d'une réduction des carbonates, il est nécessaire d'identifier les produits potentiels en phase liquide. En effet, des différences ont été observées sur les chromatogrammes correspondant aux échantillons liquides prélevés lors des trois différents tests de réduction de carbonates.

Les chromatogrammes correspondants à l'analyse du prélèvement de la phase liquide après 1h d'irradiation pour les trois tests sont présentés sur la Figure 5. Plusieurs constatations sont à faire.

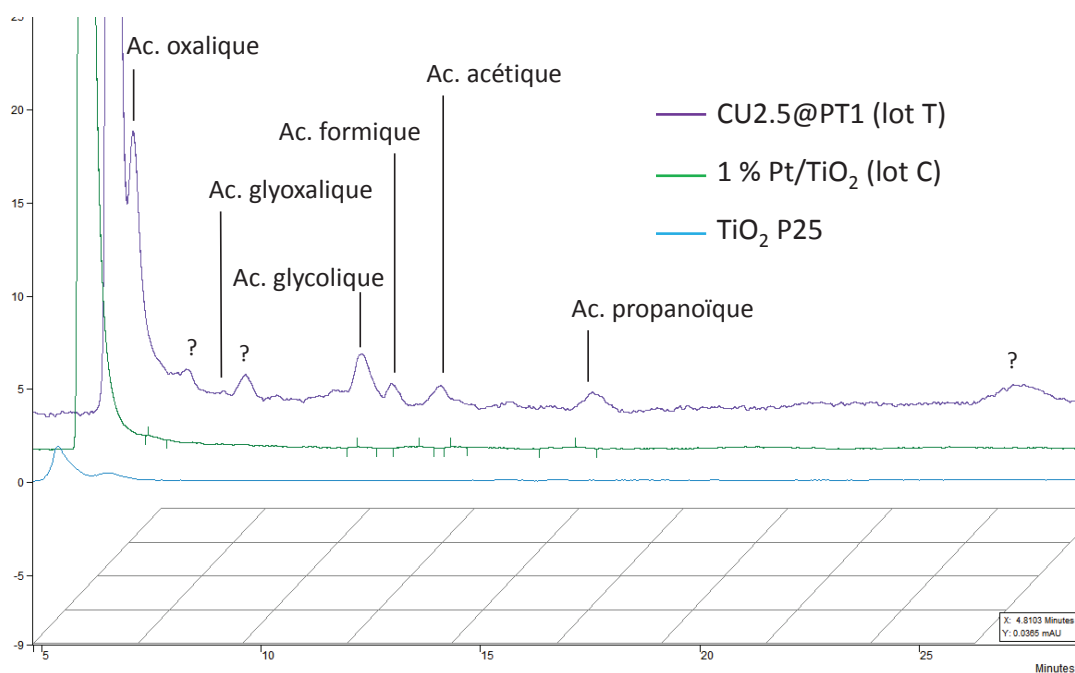


Figure 5 : Chromatogrammes issus de l'analyse HPLC de la phase liquide après 1h de test de réduction des carbonates pour les différents photocatalyseurs

Tout d'abord, aucun composé de type acide carboxylique n'a été détecté par HPLC dans les prélèvements de la phase liquide lors du test de réduction photocatalytique des carbonates avec TiO_2 P25. Néanmoins, aucune analyse n'a été réalisée afin de révéler la présence de différents alcools, il n'est donc pas possible d'affirmer avec certitude que TiO_2 ne présente aucune activité en réduction photocatalytique des carbonates en phase liquide.

Ensuite, seul l'acide acétique a été détecté en très faibles quantités et identifié (temps de rétention : 12,7 min) lors des analyses de la phase liquide du test avec Pt/TiO_2 .

En ce qui concerne le CO_2 , trois mécanismes sont proposés : un mécanisme via le formaldéhyde, un mécanisme via des carbènes et le cycle glyoxal présentés sur la Figure 6.

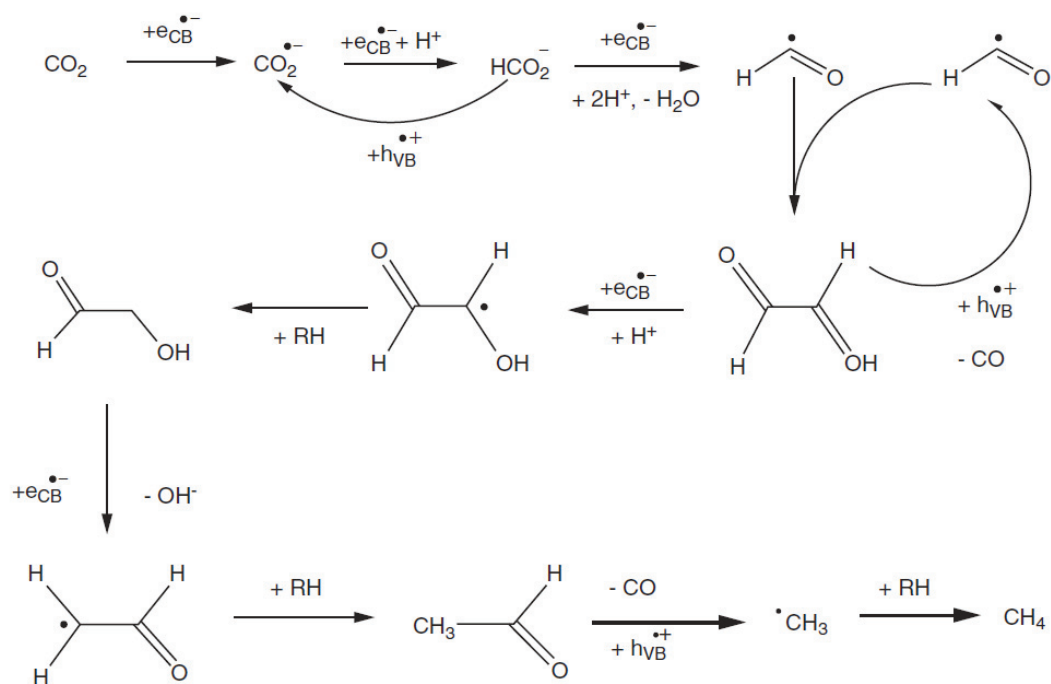


Figure 6 : Mécanisme de transformation de CO₂ en hydrocarbures de type C₂ proposé par Shrokb *et al.*², tiré de Handorko *et al.*³

Ce mécanisme proposé par Shrokb *et al.*² postule la possibilité de coupler deux radicaux pour former des composés en C₂. La quantité d'acide acétique dosée au cours du test réalisé avec Pt/TiO₂ est présentée sur la Figure 7.

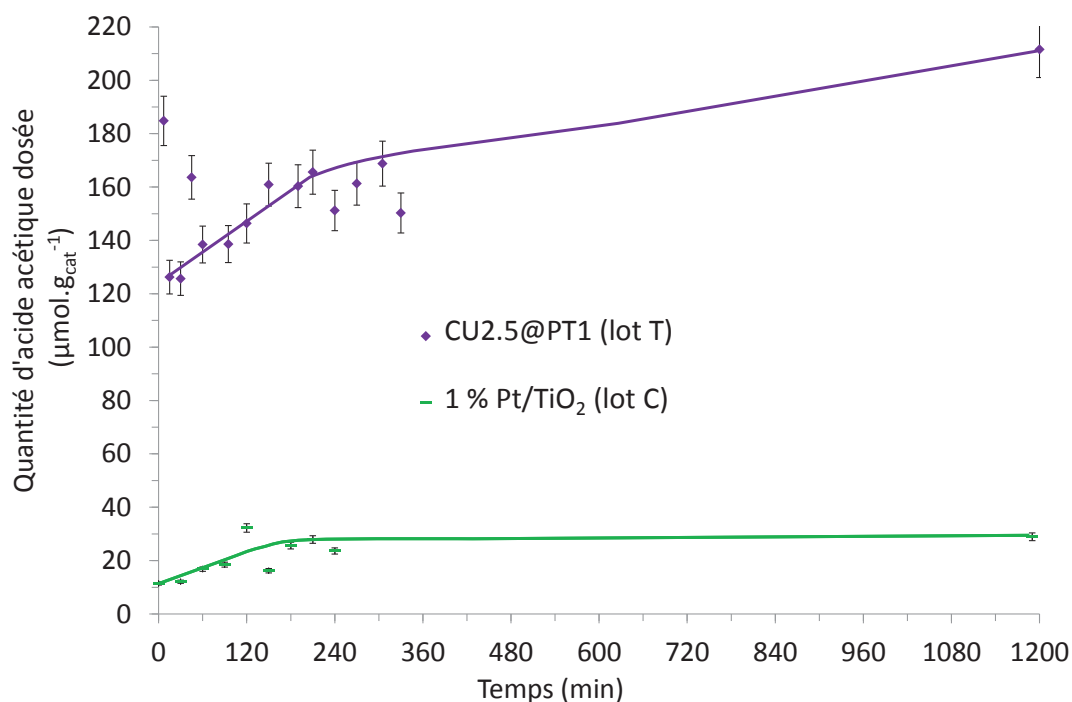


Figure 7 : Quantité d'acide acétique dosée au cours des tests de réduction photocatalytique des carbonates pour les photocatalyseurs 1%Pt/TiO₂ et CU2.5@PT1

Néanmoins, comme on peut le voir sur la Figure 7, l'acide acétique est déjà présent avant l'irradiation du mélange réactionnel ($t=0$ min), et aux vues de l'allure de la courbe, il pourrait s'agir d'une impureté issue de la synthèse de Pt/TiO₂. En effet, il a été montré à IRCELYON que l'acide acétique peut être un produit secondaire de la déshydrogénation photocatalytique du méthanol par 1%Pt/TiO₂ (P25)⁴. Ainsi, l'utilisation de l'agent sacrificiel méthanol lors de la synthèse serait à l'origine de l'adsorption d'acide acétique sur Pt/TiO₂. La mise en suspension du photocatalyseur Pt/TiO₂ en solution aqueuse sous irradiation provoquerait la désorption progressive jusqu'à l'équilibre de ce composé. Cependant, ce dernier finirait par se dégrader et donc potentiellement disparaître du mélange après 20h d'irradiation, ce qui n'est pas le cas. Au contraire, une augmentation de la teneur en acide acétique est constatée sur la courbe. La présence de ce composé pourrait donc refléter une activité du système 1%Pt/TiO₂ quant à la réduction photocatalytique des carbonates ou CO_{2(aq)} en acide carboxylique. De plus, une activité concernant la transformation des carbonates en alcools ne peut être exclue, aucune analyse n'ayant été effectuée pour doser ces derniers.

Sur la Figure 7, la quantité d'acide acétique dosée au cours du test du matériau composite est également présentée. Ces concentrations sont 5 fois plus importantes que celles détectées pour Pt/TiO₂. A noter que malheureusement pour le test du composite CU2.5@PT1, le prélèvement à $t=0$ min n'a pas pu être analysé pour des raisons techniques. Le premier point d'analyse correspond au prélèvement effectué après 7 min d'irradiation. D'après le profil de la courbe, il semblerait que le composite soit actif envers la transformation des carbonates ou CO_{2(aq)} en acide carboxylique. De plus, le composite est plus actif que Pt/TiO₂. En totalité, une dizaine de composés de type acide carboxylique ont été détectés en HPLC au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates avec le matériau composite CU2.5@PT1, comme on peut le voir sur le chromatogramme (Figure 5). Les acides oxalique (Figure 8), glyoxylique (Figure 9), glycolique (Figure 10), formique (Figure 11), acétique (Figure 7) et propanoïque (Figure 12) ont été identifiés avec des temps de rétention de 5,6 min, 8,1 min, 10,6min, 11,6 min, 12,7 min, 16,6 min respectivement. D'autres composés restant encore non-identifiés apparaissent aux temps de rétention : 6,8 min (Figure 13), 7,7 min (Figure 13), 8,9 min (Figure 14) et 25,8 min (Figure 14).

Comme le montre la Figure 8, le profil de la courbe semble correspondre à une production d'acide formique au cours du temps.

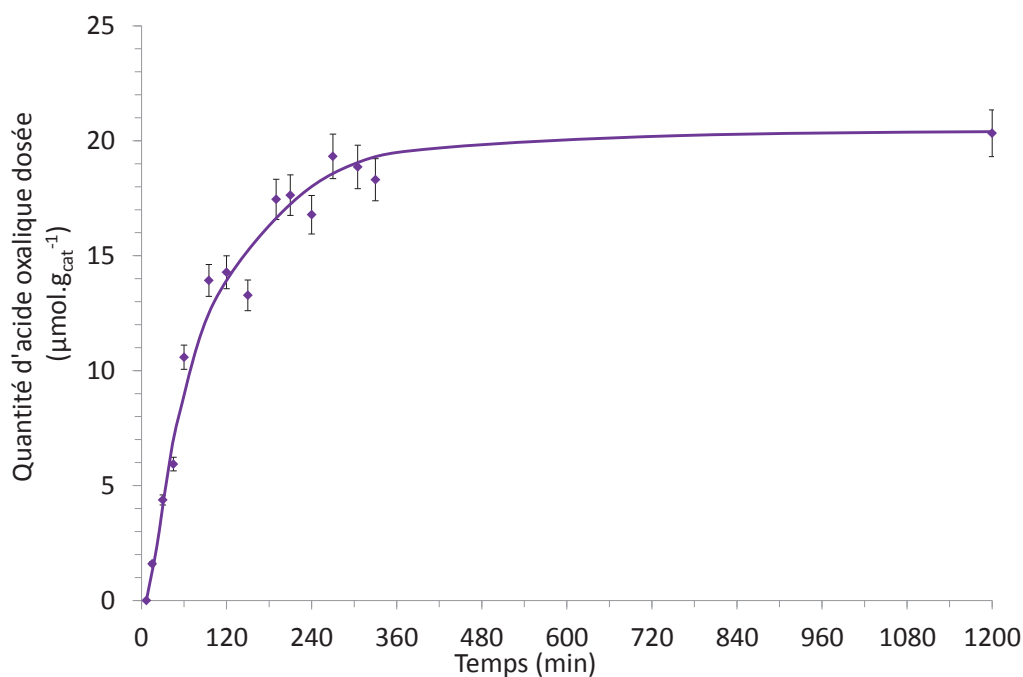


Figure 8 : Quantité d'acide oxalique dosée au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

Le composite semble permettre la transformation des carbonates ou du $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ en acide oxalique. L'absence de ce composé dans la phase liquide à $t = 7$ min confirme ce fait. La Figure 9 représente la concentration en acide glyoxylique en fonction du temps.

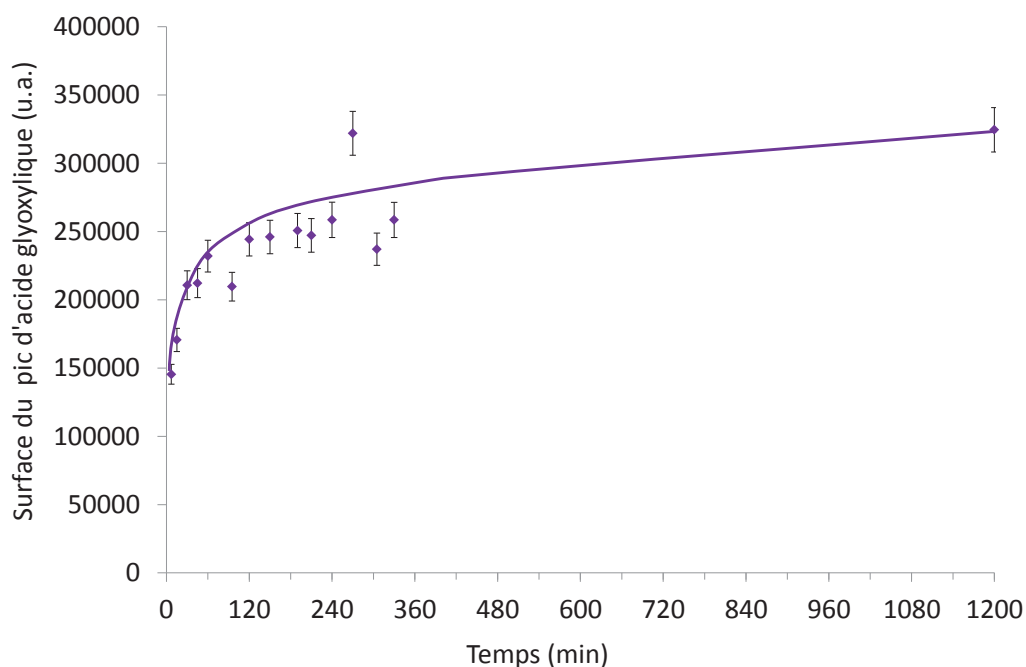


Figure 9 : Quantité d'acide glyoxylique dosée au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

Le profil de la courbe suggère également une production d'acide glyoxylique au cours du temps pour le composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$.

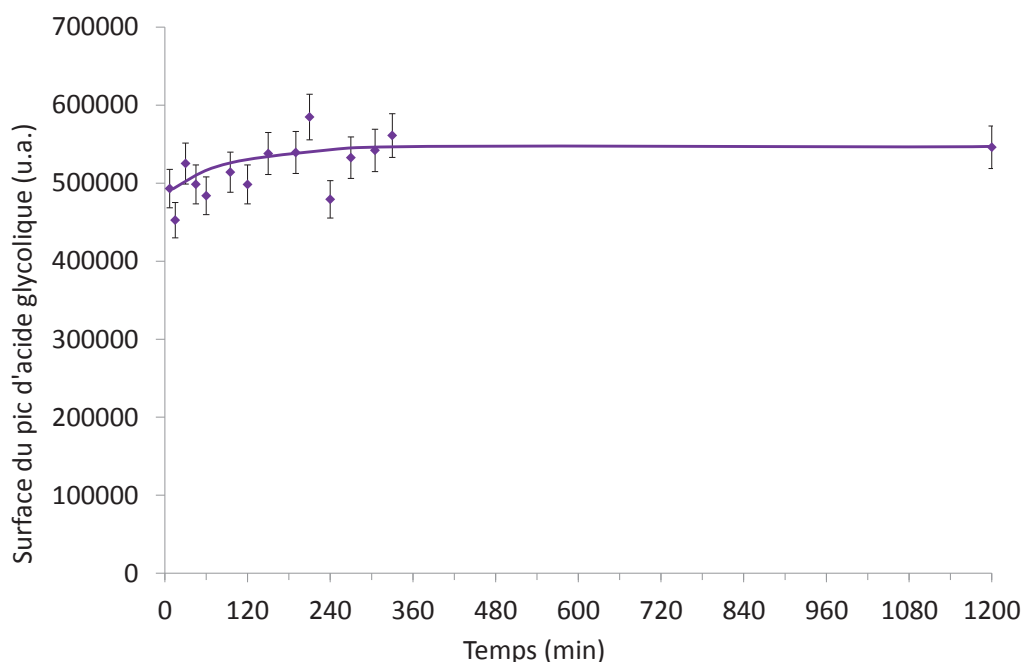


Figure 10 : Quantité d'acide glycolique dosée au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

Ce composé, contrairement aux précédents, est présent en quantités pratiquement identiques dans la phase liquide tout au long du test. En effet, ce matériau, issu des premiers essais de synthèse, a été synthétisé dans un milieu composé à 90 vol% d'isopropanol ce qui, malgré les deux étapes de rinçage, peut favoriser la présence d'impuretés. Différents processus de dégradations photocatalytiques de l'isopropanol ont potentiellement lieu lors de la synthèse du catalyseur et/ou lors de son utilisation pour le test de réduction photocatalytique des carbonates en phase aqueuse liquide. Néanmoins, la concentration en acide glycolique semble augmenter légèrement durant les 200 premières minutes d'irradiation. Il est donc difficile d'exclure une activité du photocatalyseur composite quant à la production de cet acide.

La courbe correspondant à la quantité d'acide formique détectée au cours du test est présentée sur la Figure 11.

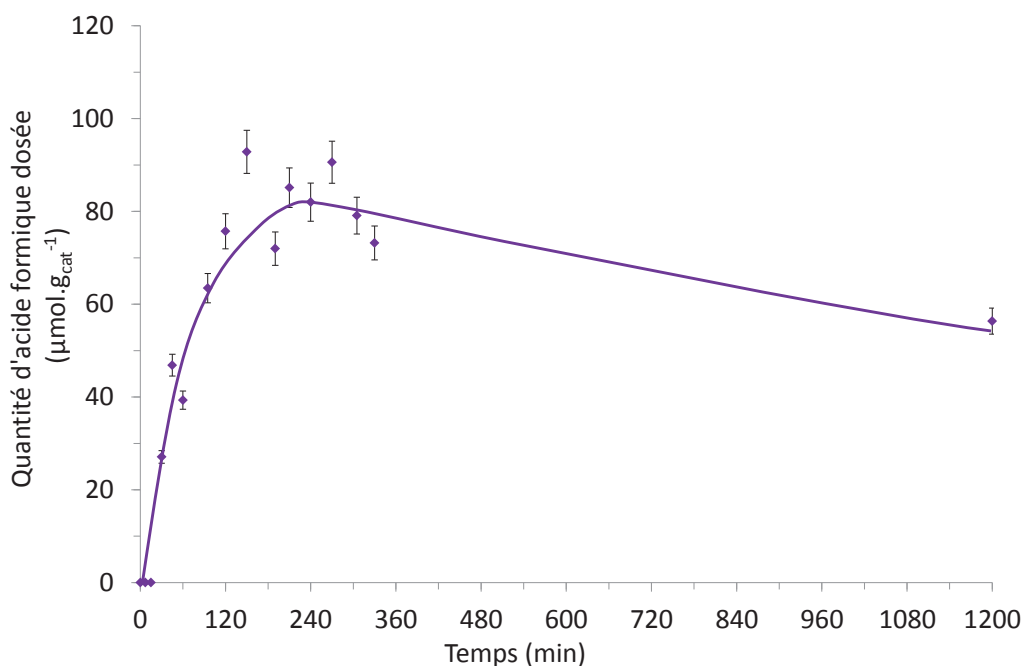


Figure 11 : Quantité d'acide formique dosée au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

Le profil de cette courbe est un peu différent des autres. Une production photocatalytique d'acide formique est enregistrée cependant la quantité détectée décroît progressivement après 240 heures d'irradiation. Si on revient à la production d'H₂ correspondant à ce test (Figure 4), on remarque que celle-ci débute à 215 min. Par intégration de l'aire sous la courbe, la quantité d'H₂ produite au bout de 20h de test est de 3,8 μmoles. La quantité d'acide formique perdu entre 210 min et 1200 min est de 2,9 μmoles (valeur pour 100 mg de catalyseur). La quantité de dihydrogène produit semble correspondre en partie à la quantité d'acide formique perdu et donc dégradé. La différence entre les deux valeurs est de 0,9 μmoles soit environ 24% de la production totale d'H₂. Cependant, un autre composé, apparemment formé au cours de la réduction photocatalytique des carbonates, semble également se dégrader après 200 min d'irradiation environ : l'acide propanoïque. La courbe correspondante est présentée sur la Figure 12.

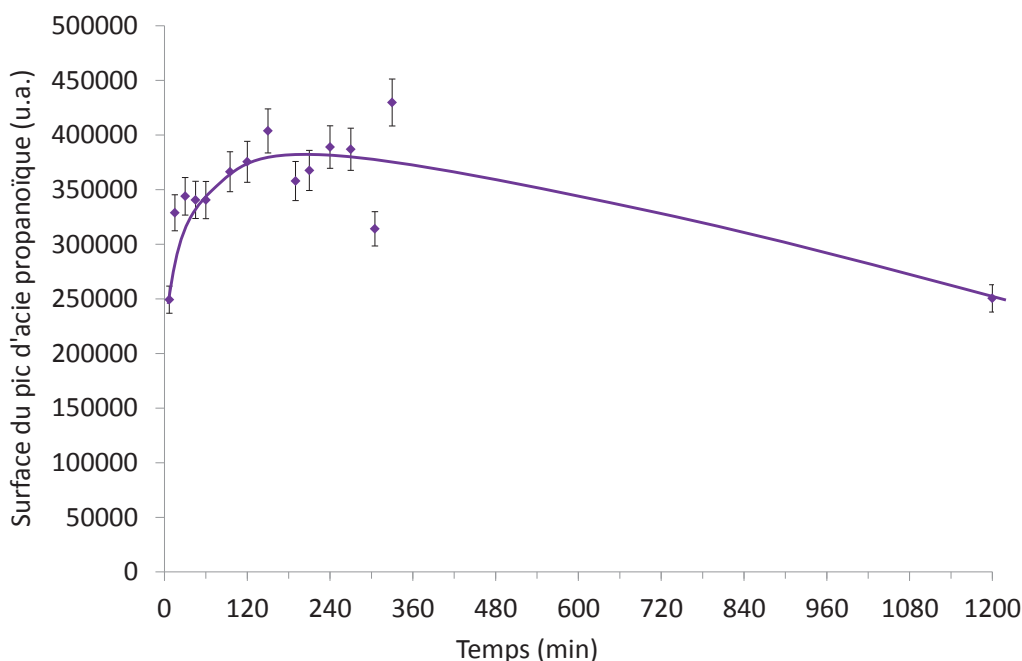


Figure 12 : Surface du pic correspondant à l'acide propanoïque dosée au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

L'étalonnage de ce composé n'a malheureusement pas pu être effectué. Ainsi, il est difficile de faire correspondre la quantité d' H_2 restante ($0,9 \mu\text{moles}$ soit 24 % de la production totale) à une quantité d'acide propanoïque perdue. Le catalyseur $Cu_2O@Pt/TiO_2$ paraît potentiellement capable de réduire les carbonates en acide carboxylique de type C_3 . Quatre autres composés de type acide carboxylique ont été détectés dans la phase liquide au cours du test. Cependant, ces composés n'ont pas eu être identifiés. Les surfaces des pics tracées en fonction du temps sont présentées sur la Figure 13 et la Figure 14.

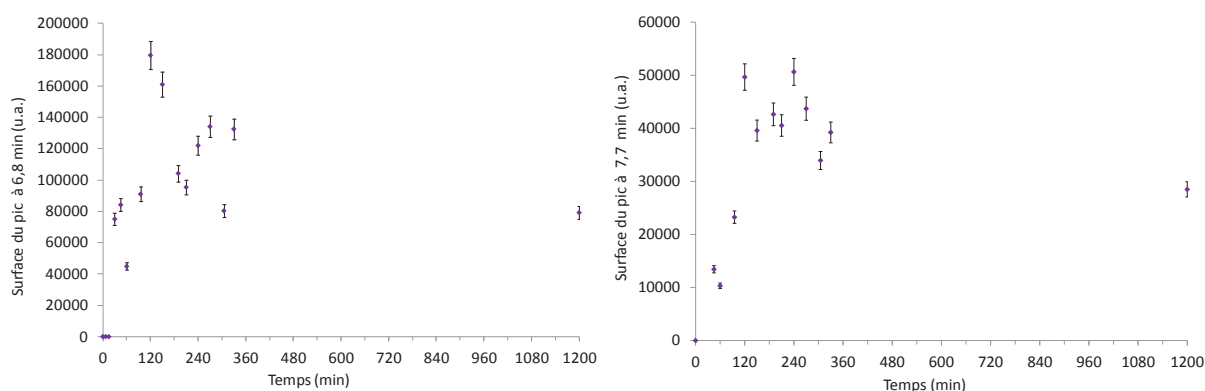


Figure 13 : Surface des pics à 6,8 min (à gauche) et 7,7 min (à droite) au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

Le profil de la courbe correspondant au pic à 6, 8 min semble irrégulier contrairement à celui du pic à 7.7 min, qui pourrait faire penser un profil de type production/dégradation.

En ce qui concerne la surface du pic à 8,9 min, elle semble très irrégulière. Quant au profil correspondant au pic à 25,9, il semblerait correspondre à un profil de production lente se stabilisant après 400 min d'irradiation.

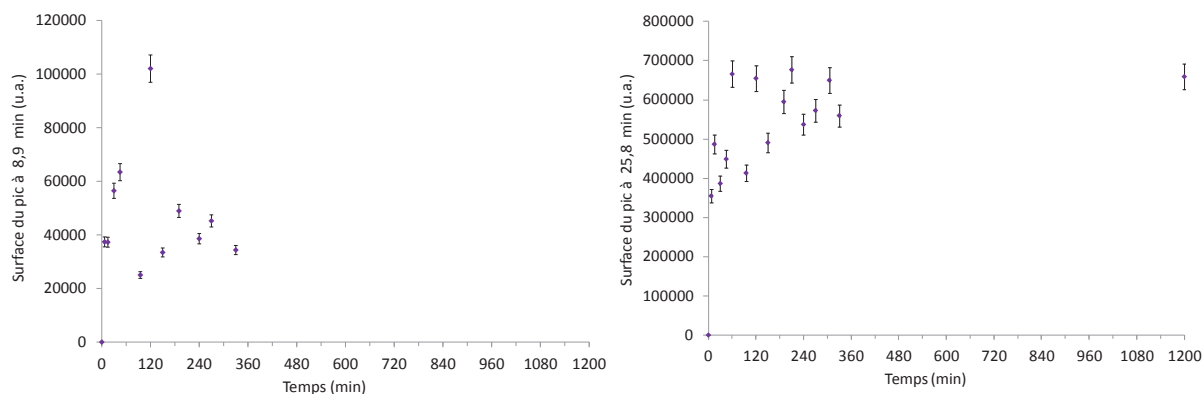


Figure 14 : Surface des pics à 8,9 min (à gauche) et 25,8 min (à droite) au cours du test de réduction photocatalytique des carbonates pour le photocatalyseur CU2.5@PT1

Ces quatre derniers composés n'étant pas identifiés, il paraît difficile de tirer des conclusions à partir des courbes correspondantes. Le composite $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$ semble capable de réduire les carbonates (ou le CO_2 dissout) en différents acides : formique, acétique, oxalique, glyoxylique, glycolique et propanoïque. L'acide formique est obtenu par une simple réduction à deux électrons³. La formation, des acides C_2 passe potentiellement par le mécanisme de Shkrob et al.². D'après Ikeda *et al.*, l'acide glycolique et l'acide glyoxylique peuvent également être des produits issus de la transformation de l'acide oxalique⁵. Par une première hypothèse, l'acide oxalique pourrait aussi être un produit résultant de l'oxydation de deux molécules d'acide formique⁶. Par une seconde hypothèse, l'oxydation de deux molécules de formaldéhyde en présence d'eau conduirait aussi à la formation d'acide oxalique⁶. La formation de l'acide propanoïque peut sembler difficile à expliquer. Deux hypothèses sont possibles. D'une part, la dégradation d'isopropanol issu de la synthèse peut conduire à la formation de propanal qui peut lui-même être transformé en acide propanoïque⁷. Cet acide n'étant pas étalonné, il est difficile de faire coïncider son profil avec cette hypothèse. D'autre part, la formation de C_2 par condensation étant possible, il serait potentiellement possible de continuer à allonger la chaîne jusqu'à trois carbones. Il a également été remarqué que l'acide formique formé semblait se dégrader en dihydrogène. Une hypothèse pourrait expliquer le profil de production d' H_2 du composite. De plus, la présence de ces acides carboxyliques induit une production de protons issus de l'oxydation de l'eau. Mais aucune production d' O_2

n'a été constatée. En effet, le caractère versatile du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et plus particulièrement la sensibilité du semiconducteur Cu_2O quant à sa réoxydation avait été constaté en phase liquide grâce aux analyses XAS (chapitre 3). La réoxydation d'une partie du Cu^{I} en Cu^{II} pourrait conduire à sa dissolution dans le milieu réactionnel et par conséquent à la mise à nue d'une partie des particules de Pt, sites HER nécessaires à la recombinaison des atomes d'hydrogène en H_2 . Ce phénomène pourrait expliquer le retard observé quant à détection d' H_2 dans le ciel du réacteur et le fait qu'aucune production d' O_2 ne soit détectée, ce dernier étant consommé. Un dosage ICP de l'élément cuivre a été effectué après test et il révèle une perte de 16 % du cuivre après 20 h de test ce qui pourrait corroborer l'hypothèse précédente.

III Conclusions des tests préliminaires

Les tests préliminaires de réduction photocatalytiques des carbonates permettent de rendre compte d'une activité particulière du composite $\text{CU2.5}@\text{PT1}$ par rapport aux photocatalyseurs classiques 1%Pt/ TiO_2 et TiO_2 P25. Ce composite semble capable de conduire à la formation d'acides carboxyliques de type C1, C2 et C3. De plus, une éventuelle production d'alcools n'est pas à exclure même si aucune analyse n'a pu être effectuée pour le vérifier. Enfin, le caractère versatile du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ en phase liquide a encore une fois été mis en évidence. Il se pourrait qu'une partie du Cu^{I} ait été soumise à un phénomène de réoxydation-dissolution conduisant à la libération progressive d'une surface de Pt suffisamment importante pour initier la production d' H_2 , provenant de la dégradation de l'acide formique formé par réduction. Les protons issus de l'oxydation de l'eau alimenterait la réaction de transformation des carbonates ou du CO_2 dissout. Cette perte d'élément cuivre en solution au cours de l'irradiation a été confirmée par mesure ICP. Malheureusement, aucune caractérisation de surface n'a pu être effectuée sur le matériau après test afin de connaître la nature du cuivre restant. Néanmoins, un objectif majeur des travaux était la réduction du CO_2 en phase gaz, les investigations avec carbonates dissouts en phase aqueuse n'ont donc pas été poussées plus loin.

Dans la suite de ce chapitre, vont être présentés les résultats de test des composites, comparés aux photocatalyseurs classiques, en réduction de CO_2 gazeux barbotant dans un milieu aqueux liquide et en mélange avec de l'eau en phase gazeuse.

Test de photoréduction du CO₂ par photocatalyse en phase liquide et gazeuse.

Une unité modulable a été mise en place à IFPEN afin de réaliser des tests en phase liquide et en phase gazeuse. Les différents éléments de cette unité, les modes opératoires utilisés ainsi que les résultats obtenus sont présentés à la suite du chapitre.

I Matériels et méthodes

Comme déjà évoqué, le banc test mis en place peut être utilisé sous deux configurations.

Dans la configuration liquide, la réaction se fera en excès d'H₂O_(l) par rapport à CO_{2(g)}. Le réacteur utilisé est le même que pour les tests préliminaires de réduction des carbonates. 200 mg de catalyseur sont mis en suspension dans 100 ml d'H₂O dans le réacteur. Au préalable, le système est purgé par un flux d'argon afin d'éliminer l'oxygène présent. Ensuite, le réacteur est balayé par un flux de CO₂ de 3 ml.min⁻¹, bullant dans le réacteur grâce à un fritté. Lorsque le réacteur est rempli de CO₂, le réacteur est irradié par le dessous à l'aide d'une lampe xénon Max303 Asahi Spectra ($P_{\text{reçue } 315-400\text{nm}} = 26 \text{ W.m}^{-2}$) pendant 20h.

Le ciel du réacteur est analysé au cours de la réaction grâce à un micro-chromatographe Lan3000 (SRA Instruments) à détecteur TCD. Cet instrument, plus complet que celui utilisé lors des tests préliminaires de réduction des carbonates, permet le suivi de la production d'H₂ mais également de composés carbonés jusqu'aux C₄. Des analyses de la phase gaz sont réalisées toutes les 4 min. Les paramètres d'analyses choisis pour la séparation optimale des gaz dans nos conditions sont présentés dans le Tableau 5. Le micro-chromatographe est étalonné pour l'ensemble des gaz à partir de différentes bouteilles de gaz à teneurs contrôlées. Les temps de rétention, en secondes, des gaz analysés par les quatre colonnes du μ -GC sont listés dans le Tableau 6.

Tableau 5 : Paramètres d'analyses par μ -GC-TCD pour le suivi des tests de valorisation de CO_2

Paramètres	Colonne A	Colonne B	Colonne C	Colonne D
Gaz analysés	H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO	O_2 , N_2 , CH_4 , CO	CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_3H_4	C_3H_6 , C_3H_8 , C_3H_4 , C_4H_{10} , C_4H_6 , C_5H_{12}
Type de colonne	MS5A	MS5A	PPQ	OV1
Dimensions	10 m x 0,32 mm	10 m x 0,32 mm	10 m x 0,32 mm	14 m x 0,15 mm
Température d'injection ($^{\circ}\text{C}$)	50	50	70	90
Température de la colonne ($^{\circ}\text{C}$)	70	70	70	40
Durée d'injection (ms)	100	100	50	50
Durée du rétrobalayage back-flush (s)	6	6	-	-
Pression de la colonne (psi)	30	28	25	28
Durée d'analyse (s)	220	220	220	220
Gaz vecteur	Argon	Hélium	Hélium	Hélium

Tableau 6 : Temps de rétention en secondes des composés analysés par les quatre colonnes

Colonne A					Colonne B				
H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	O_2	N_2	CH_4	CO	
31,5	41,5	53	64,9	81,1	36,1	44	78	128	
Colonne C									
CH_4	CO_2	Ethylène	Acétylène	Ethane	Propylène	Propane	1,2- Propadiène	Propyne	
23	25,5	32,7	33,7	35,9	93	103,8	109,3	118,9	
Colonne D									
Propylène	Propane	Propyne	Propadiène	1-Butane	But-1,3-diène	n-Butane	Butène-cis	Butène - trans	n pentane
63,9	65,2	70,7	72,5	95	97,1	99	106	114	188,1

Une analyse de la phase liquide est réalisée en fin de test à l'aide de la même chaîne HPLC employée lors des tests préliminaires de réduction photocatalytiques des carbonates. Ces analyses permettront de détecter la présence éventuelle d'acides carboxyliques.

Des tests de « water-splitting (WS) » seront également réalisés en configuration liquide afin de mieux percevoir l'effet du CO_2 sur la production d' H_2 issus de la réaction parasite de dissociation de l'eau. Dans ce cas, le flux de CO_2 sera remplacé par un flux d'argon à même débit. L'analyse des compositions de la phase gaz et la phase liquide se fera comme pour les tests de réduction de CO_2 .

Dans la configuration gaz du système test, un réacteur à lit-traversé, au milieu duquel est placé le catalyseur, est utilisé. Au préalable, 71 mg de photocatalyseur sont déposés par filtration sur un filtre PVDF hydrophile 0,45 μm ($e=125\text{ }\mu\text{m}$). Placé dans le réacteur, le matériau est tout d'abord traversé par un flux d'argon afin de purger le système. Ensuite, commence l'étape de remplissage du réacteur par un flux de CO_2 à 3,6 ml/min. Un saturateur d'eau est placé e amont du réacteur afin de saturer le flux de gaz en vapeur d'eau nécessaire à la réduction du CO_2 en composés hydrogénocarbonés. Enfin, le flux de CO_2 est réduit à 0,3ml/min afin de maximiser le temps de contact avec le catalyseur. Le système est alors irradié pendant 20h par le dessus grâce à la même lampe utilisée en configuration liquide ($P_{\text{reçue } 315-400\text{nm}} = 139\text{ W.m}^{-2}$).

Le système fonctionne donc cette fois-ci en excès de CO_2 avec seulement 2 à 3 vol% d' H_2O (calculée grâce à la formule de Dupré dans nos conditions de test : 20-25°C, 1bar).

Le suivi des produits de réaction est réalisé grâce au même micro-chromatographe que pour la configuration liquide. Des analyses sont réalisées toutes les dix minutes.

Un schéma simplifié de l'unité dans sa configuration gaz est présenté sur la Figure 15.

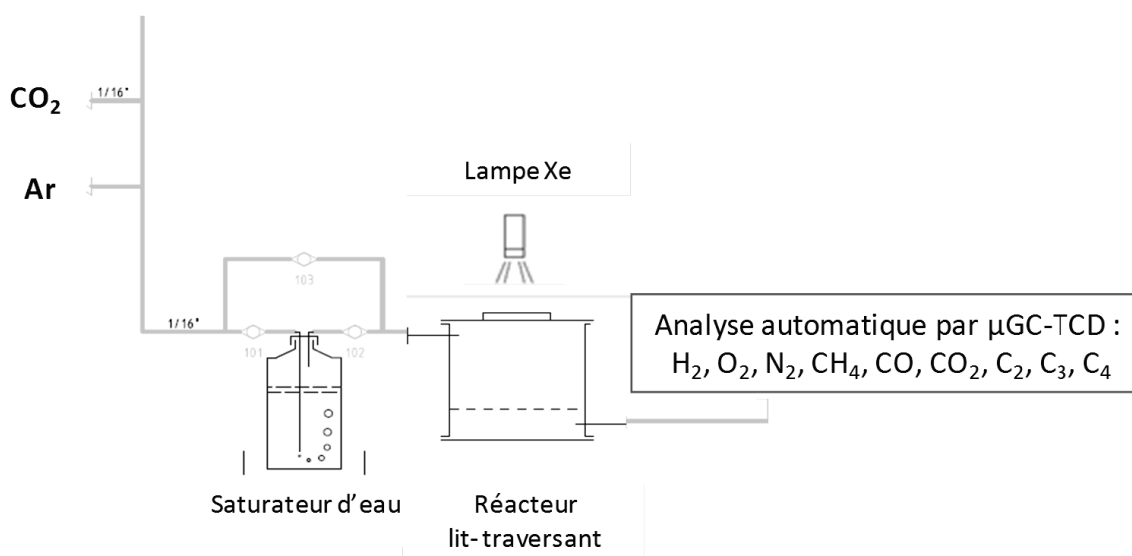


Figure 15 : Schéma simplifié de l'unité dans sa configuration gaz

Les premiers tests de photoréduction de CO_2 ont été réalisés en configuration liquide, configuration apparaissant comme plus simple à mettre en œuvre. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

II Résultats des tests en configuration liquide

Afin de définir les paramètres de tests énoncés dans la partie précédente (masse de catalyseur, débits...), il a été choisi de tester au préalable des catalyseurs déjà connus dans la littérature tels que TiO_2 P25, 1%Pt/ TiO_2 et 2% Pd/ TiO_2 ⁸, pour leur activité photocatalytique en réduction photocatalytique de CO_2 avec H_2O

Au préalable, il a été démontré qu'au-delà de 1 g/L, dans les conditions choisies, la masse de catalyseur n'a pas d'influence sur la production d' H_2 issue du water-splitting (WS) en présence de CO_2 . En effet, l'emploi de 100 mg ou de 200 mg de catalyseur 1%Pt/ TiO_2 donne la même vitesse de production d' H_2 de $0,03 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'activité de ces systèmes en Water Splitting, réaction parasite à la réduction de CO_2 avec H_2O , a été étudiée. Un dosage des acides carboxyliques par HPLC a été effectué pour chaque mélange réactionnel en fin de réaction. Plusieurs conclusions ont émergé de ces tests. La Figure 16 permet une comparaison des productions d' H_2 issu du WS seul (en l'absence de CO_2) et issu du WS en tant que réaction parasite (en présence de CO_2) pour les catalyseurs références et un de nos systèmes $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$: CU5@PT3.

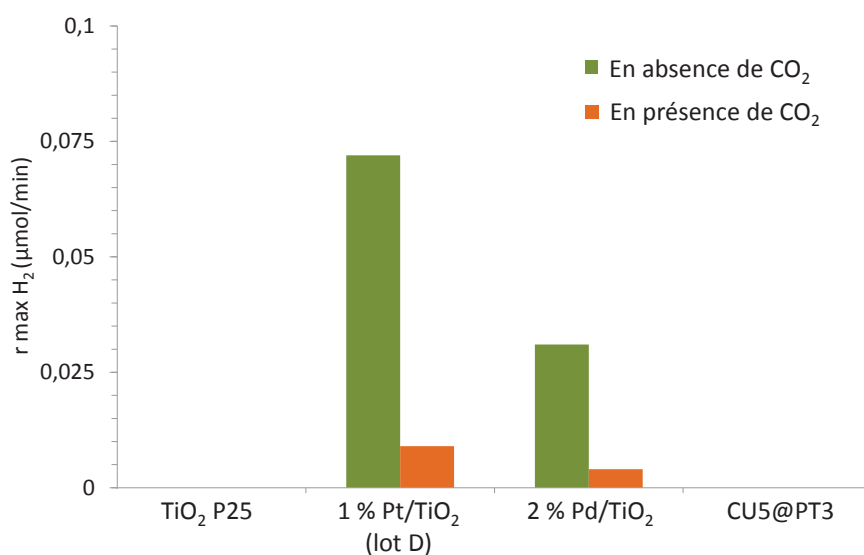


Figure 16 : Comparaison de la production d' H_2 issu du water-splitting en présence de CO_2 et en l'absence de CO_2 pour des catalyseurs références et un système $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$

Seulement deux catalyseurs présentent une activité dans les deux conditions : 1%Pt/ TiO_2 et 2%Pd/ TiO_2 . Il existe un rapport identique entre la vitesse de production d' H_2 en WS pur et celle en WS parasite pour les deux catalyseurs. La vitesse de production d' H_2 est huit fois plus importante en absence de CO_2 . Ceci pourrait être expliqué par le blocage des sites HER par le CO_2 adsorbé en surface.

A noter qu'aucun produit de type acide carboxylique n'a été détecté dans les phases liquides en fin de réaction et ceux pour aucun des quatre tests. De plus, aucune production de méthane, de monoxyde de carbone ou d'autres composés carbonés gazeux, pouvant être dosés par le micro-chromatographe, n'a été enregistrée.

Les quatre catalyseurs testés en configuration liquide ne semblent pas actifs dans les conditions réactionnelles choisies en réduction photocatalytique de CO₂ avec H₂O. Le large excès d'eau pourrait être à l'origine de la sélectivité envers la réaction parasite de WS.

Aux vues de ces résultats, l'étude du système test en configuration gaz (excès de CO₂), configuration préférée, a été entreprise.

III Résultats des tests en configuration gaz

1 Observation d'une activité en configuration batch

Une vérification de l'activité de nos systèmes étant nécessaire avant d'entreprendre le réglage des paramètres de test continu en phase gaz, des essais batch ont été réalisés sur le catalyseur CU2.5@PT2 (2,2 pds% de Cu et 1,8 pds% de Pt, synthétisé à 19°C avec 1 Vol% d'isopropanol avec une puissance lumineuse de 320 W. m⁻² mesurée entre 315 et 400 nm). L'observation d'une production de méthane a permis le lancement de l'étude en continu. Dans cette configuration, l'emploi d'un faible débit (0,3 ml/min) de CO₂ est primordial mais en contradiction avec le mode de fonctionnement du μ -GC. En effet, il est nécessaire d'avoir des temps de séjours les plus longs possibles. En revanche, un débit minimal de 10 ml/min est nécessaire au fonctionnement optimal des deux pompes du μ -GC. De plus, l'injection d'un débit compensatoire d'Ar à l'entrée du μ -GC est prohibée en raison de la différence de perte de charge créée et la dilution des produits générées.

La solution choisie, pour rendre possible un fonctionnement en continu avec un débit d'entrée de 0,3 ml/min, est l'espacement des analyses (une analyse toutes les 10 min) afin de limiter les phénomènes de dépression due au pompage analytique.

Pour tous les tests réalisés, seuls du méthane et du dihydrogène ont été détectés comme produits de réaction.

Quatre grandeurs sont étudiées afin de rendre compte des propriétés photocatalytiques des différents matériaux : la vitesse de production d'H₂ issue de la réaction parasite WS (réaction non désirée), la vitesse de production de CH₄ (une des réactions recherchée de réduction du

CO₂), le nombre d'électrons intervenant dans des réactions photocatalytiques (indicateur du processus de recombinaison des charges photogénérées) et la sélectivité des protons envers la réduction de CO₂ en CH₄.

2 Tests phase gaz en mode continu

Les conditions opératoires étant maintenant définies, la phase de test en mode continu a pu être entreprise sur tous les lots Cu₂O@Pt/TiO₂ ainsi que leurs références associées. Pour tous les tests réalisés, seuls du méthane et du dihydrogène ont été détectés comme produit de réaction. Le méthane est un produit désiré, issu de la réduction de CO₂ (E° (CO₂/CH₄) = 0,17 V vs ENH). Tandis que le dihydrogène est un produit non-désiré, issu de la recombinaison des protons générés par l'oxydation de l'eau (E° (H⁺/H₂) = 0,00 V vs ENH).

a. Grandeurs étudiées pour la comparaison des photocatalyseurs

Quatre grandeurs sont étudiées afin de rendre compte des propriétés photocatalytiques des différents matériaux: 1) la vitesse maximale de production de CH₄ (réaction désirée), 2) l'aire sous la courbe de production de CH₄, 3) la vitesse maximale de production de H₂ (réaction non-désirée), 4) l'aire sous la courbe de production d'H₂, 5) l'aire sous la courbe de production d'électrons intervenant dans des réactions photocatalytiques (indicateur du processus de recombinaison des charges photogénérées) et 6) la sélectivité des protons envers la réduction de CO₂ en CH₄.

Ces grandeurs sont calculées de la façon suivante :

$$1) r_{CH_4} = \frac{[CH_4] \times Q_{CO_2}}{24,5} \times \frac{60}{S_{irradiée}}$$

$$2) A_{CH_4} = \int_0^{t_{final}} r_{CH_4}(t) dt = \sum \frac{(r_{CH_4 n} + r_{CH_4 n+1}) \times ((t_{n+1} - t_n))}{2}$$

$$3) r_{H_2} = \frac{[H_2] \times Q_{CO_2}}{24,5} \times \frac{60}{S_{irradiée}}$$

$$4) A_{H_2} = \int_0^{t_{final}} r_{H_2}(t) dt = \sum \frac{(r_{H_2 n} + r_{H_2 n+1}) \times ((t_{n+1} - t_n))}{2}$$

$$5) A_{e^-} = 8 \times A_{CH_4} + 2 \times A_{H_2}$$

$$6) S_{H^+} = \frac{8 \times A_{CH_4}}{8 \times A_{CH_4} + 2 \times A_{H_2}} \times 100$$

Avec :

- ✓ r_{CH_4} et r_{H_2} , les vitesses de production de CH_4 et H_2 en ($\mu\text{mol/h/m}^2_{\text{irradié}}$)
- ✓ $[CH_4]$ et $[H_2]$, les concentrations en CH_4 et H_2 en ppmVol
- ✓ t , le temps en min
- ✓ A_{CH_4} , A_{H_2} et A_{e^-} les aires sous les courbes de production de CH_4 , H_2 et e^- induisant des réactions photocatalytiques en u.a.
- ✓ Q_{CO_2} , le débit de CO_2 entrant soit $3.10^{-4} \text{ L.min}^{-1}$
- ✓ $S_{\text{irradiée}}$, la surface irradiée soit $1,075210. 10^{-3} \text{ m}^2$ (fenêtre optique de 3,7 cm de diamètre)

b. Résultats des tests pour le composite $Cu_2O@Pt/TiO_2$

Tous les composites $CU_x@PT_y$ ont été testés et comparés aux références Pt/TiO_2 , Cu_2O/TiO_2 , TiO_2 P25, Cu_2O . Les courbes de productions de méthane correspondantes sont présentées sur la Figure 17.

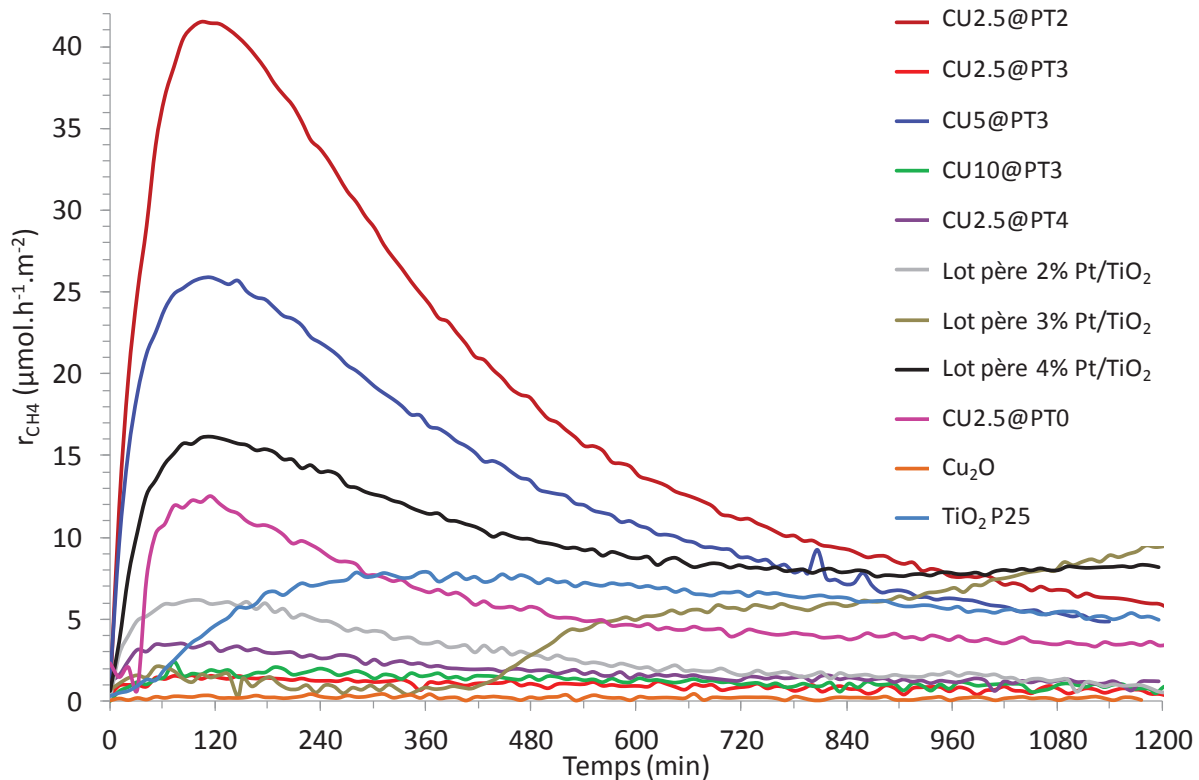


Figure 17 : Courbes de production de CH_4 observées pour les composites $Cu_2O@Pt/TiO_2$ et les références associées

Deux composites $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$ se démarquent de tous les autres photocatalyseurs. En effet, les systèmes CU2.5@PT2 et CU5@PT3 présentent des activités plus importantes que les autres cependant ils souffrent de phénomènes de désactivation très importants. Les références sont de manières générales moins actives mais plus stables notamment TiO_2 P25. Le lot Pt/TiO_2 le plus concentré en platine semble être le plus actif parmi tous les catalyseurs Pt/TiO_2 . Son profil de désactivation semble identique au lot le moins concentré. Cependant, le profil de production de CH_4 de la référence 3% Pt/TiO_2 est différent des autres. Ceci est dû à une présence trop importante d' O_2 dans le milieu en début du test. Les molécules de dioxygène peuvent piéger les électrons photogénérés pour former des radicaux anions superoxydes⁹. En effet, la Figure 18 montre une augmentation de la production de méthane lorsque le niveau d'oxygène diminue.

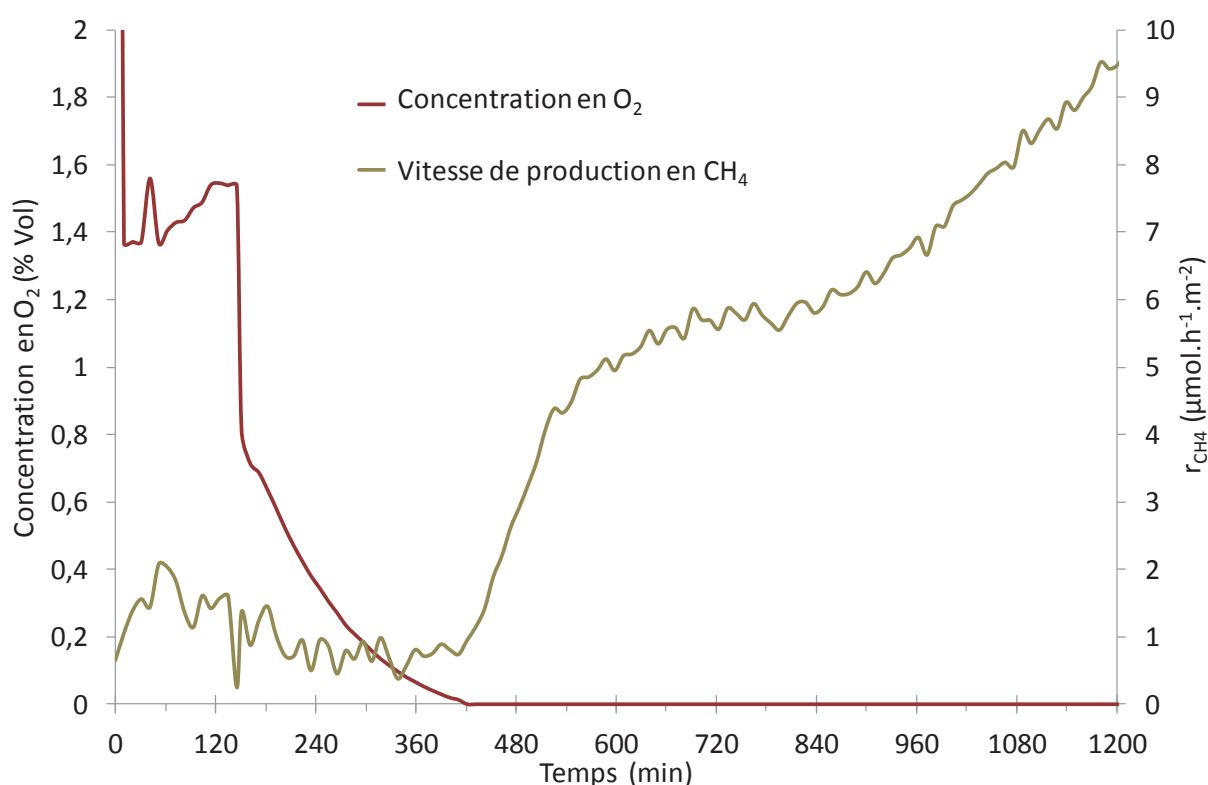


Figure 18 : Production de CH_4 en parallèle de la concentration en O_2 dans le réacteur pour le photocatalyseur 3% Pt/TiO_2

Après 20 h de test, la production de méthane continue d'augmenter. Pour des raisons de temps, le test n'a malheureusement pas pu être réitéré. Mais des activités intéressantes ont tout de même été révélées pour les lots 2% Pt/TiO_2 et 4% Pt/TiO_2 concernant la production de méthane. La courbe correspondant à la référence composite sans platine (CU2.5@PT0) se place entre les courbes de ces deux lots Pt/TiO_2 . Durant les 5 premières heures de test, ce

photocatalyseur est plus actif que TiO_2 P25 et Cu_2O , qui quant à lui est très peu actif. Cependant le composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ se désactive jusqu'à atteindre une activité inférieure à celle de TiO_2 P25. Dans la suite des résultats, différentes hypothèses seront présentées afin d'expliquer les différents comportements observés.

Afin de rendre compte de la sélectivité des photocatalyseurs envers la réduction du CO_2 , il est important de suivre la production d' H_2 issu de la réaction parasite de réduction des protons générés par l'oxydation de l'eau. Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs sont présentés sur la Figure 19.

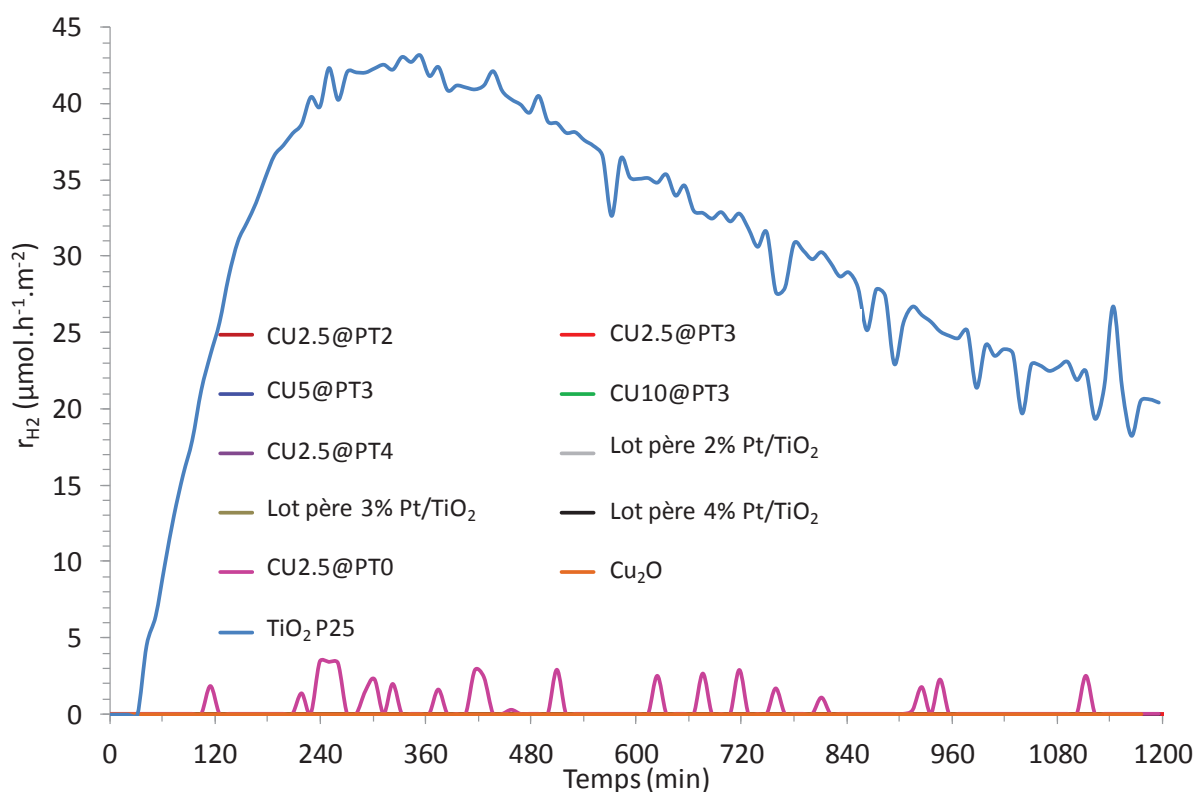


Figure 19 : Courbes de production de H_2 observées pour les composites $\text{Cu}_2\text{O@Pt}/\text{TiO}_2$ et les références associées

Seuls deux catalyseurs produisent du dihydrogène, TiO_2 P25 et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. La production d' H_2 décroît progressivement dans le cas de TiO_2 P25. Une hypothèse peut être formulée concernant cette désactivation. La formation d' O_2 in situ, en parallèle des protons lors de l'oxydation de l'eau, provoque la formation de radicaux superoxydes O_2^- par un processus de réduction. Ainsi, les électrons générées au sein des sites d'oxydation de l'eau ne serviraient plus la réduction des protons mais la réduction d' O_2 . La référence $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ présente elle aussi une activité quant à la formation d' H_2 , néanmoins les quantités dosées par le $\mu\text{-GC}$ sont très faibles et parfois dans les limites de détection de l'appareil.

En raison des limites de détections du micro-GC (plus faible vitesse enregistrée : 0,26 $\mu\text{mol/h/m}^2_{\text{irradié}}$), il est difficile d'affirmer avec certitude que les autres catalyseurs ne produisent pas d' H_2 . En effet, une absence d'activité des catalyseurs Pt/ TiO_2 envers la recombinaison des protons peut sembler surprenante. Les particules de Pt étant des sites HER, la recombinaison des protons devrait être favorisée par rapport à TiO_2 seul. Une hypothèse suggère que la présence de Pt en surface de TiO_2 favoriserait l'adsorption et l'activation de CO_2 . La surface du catalyseur, et plus particulièrement les particules de Pt et les atomes de Ti et O aux interfaces Pt- TiO_2 , serait plus encombrée par les molécules de CO_2 adsorbées. Ce processus défavoriserait alors la recombinaison des protons n'ayant plus accès aux sites HER. L'étude DFT menée par Yang *et al.*¹⁰ sur l'adsorption de CO_2 sur Pt- TiO_2 est en accord avec cette hypothèse. En effet, le dépôt de nanoclusters de Pt à la surface de l'anatase semble favoriser le processus d'adsorption/activation de CO_2 . La configuration particulière adoptée par la molécule de CO_2 sur les sites Pt et Pt- TiO_2 est un point clé conduisant à la formation de CO_2^- . De plus, la force de cette interaction semble plus importante que pour celle existant sur TiO_2 seul. Le CO_2 possédant des orbitales moléculaires vides, un recouvrement de ces dernières avec les orbitales d du Pt prendrait place. L'accumulation des électrons dans les particules de Pt et sur les sites aux interfaces Pt- TiO_2 ne ferait qu'exacerber ce phénomène, conduisant à un blocage des sites de recombinaison des protons.

Malgré les limites de détection de l'analyse en ligne, il semblerait que tous les composites $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$ soient sélectifs envers la réduction de CO_2 en méthane. En effet, lors des 5 tests, aucune trace d' H_2 n'a été détectée. Afin de mieux comprendre et comparer les activités de tous les matériaux testés, les six grandeurs, présentées auparavant, vont être étudiées, leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau 7. Comme précisé auparavant, la vitesse maximale de production de CH_4 du catalyseur 3%Pt/ TiO_2 est difficile à comparer à celles des autres catalyseurs en raison d'un profil non-conventionnel de la courbe de production

Tableau 7 : Résultats des tests de réduction photocatalytique de CO₂ réalisés sur les composites CUy@PTx et les références associées

Photocatalyseur	$r_{\max} \text{CH}_4$ ($\mu\text{mol/h/m}^2$)	$r_{\max} \text{H}_2$ ($\mu\text{mol/h/m}^2$)	Aire sous la courbe CH ₄ ($\mu\text{mol/m}^2$)	Aire sous la courbe H ₂ ($\mu\text{mol/m}^2$)	Aire sous la courbe e ⁻ ($\mu\text{mol/m}^2$)	Sélectivité des protons (%)
CU2.5@PT2	41,4	< 0,26	364	0	2911	100
CU2.5@PT3	1,6	< 0,26	20	0	158	100
CU5@PT3	25,9	< 0,26	249	0	1994	100
CU10@PT3	2,4	< 0,26	26	0	206	100
CU2.5@PT4	3,4	< 0,26	37	0	297	100
lot père 2%Pt/TiO ₂	6,2	< 0,26	58	0	463	100
lot père 3%Pt/TiO ₂	9,5	< 0,26	118	0	940	100
lot père 4%Pt/TiO ₂	16,1	< 0,26	203	0	1625	100
CU2.5@PT0	12,6	3,46	116	8	943	98
Cu ₂ O	0,3	< 0,26	4	0	31	100
TiO ₂ P25	7,9	43,10	121	594	2152	45

Les deux catalyseurs CU2.5@PT2 et CU5@PT3, mis en avant précédemment, se démarquent très facilement des autres sur le Tableau 7 de part la valeur de l'aire sous la courbe de production de méthane et la sélectivité des protons d'une valeur de 100%. Le catalyseur CU2.5@2 est légèrement plus actif que la référence TiO₂ P25 alors que CU5@PT3 est moins actif que ce dernier. Mais TiO₂ P25 présente une plus faible sélectivité (45%). A sélectivités égales, CU2.5@PT2 est 6 fois plus actif que sa référence 2%Pt/TiO₂ et 3 fois plus actif que sa référence CU2.5@PT0. Une amélioration de l'activité et de la sélectivité semble avérée pour ce matériau par rapport aux références ne comportant pas d'hétérojonctions SC-M-SC. En effet, ce composite présente le nombre d'électrons efficace le plus important, ce qui irait dans le sens d'une meilleure séparation des charges, potentiellement induite par la structure spécifique SC2@Pt/SC1. Mais il est à peine 2 fois plus actif que 4%Pt/TiO₂. En ce qui concerne CU5@PT3, il est légèrement plus actif que le catalyseur 4%Pt/TiO₂. En raison des fuites de dioxygène évoquées précédemment, il semble difficile de le comparer à sa référence

associée 3%Pt/TiO₂. Néanmoins, l'augmentation d'activité avec la teneur en platine semble linéaire, il est donc possible que la valeur de l'aire sous la courbe de méthane enregistrée pour 3%Pt/TiO₂ ne soit pas si éloignée de la réalité. CU5PT3 serait alors 2 fois plus actif que sa référence Pt/TiO₂. Néanmoins, les composites CU2.5@PT3, CU10@PT3 et CU2.5@PT4 sont moins actifs que leurs parents Pt/TiO₂. De plus, malgré une sélectivité de 100 %, CU2.5@PT3 est 6 fois moins actif et CU2.5@PT4 3 fois moins actif que la référence CU2.5PT0, sélective à 98%. Il semblerait donc que les bénéfices apportés par les hétérojonctions ne soient avérés que pour deux composites sur cinq : CU2.5@PT2 et CU5@PT3. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ces différences de comportement.

Il existerait un ratio optimal entre la teneur en cuivre et la teneur en Pt. Pour les catalyseurs CU2.5@PT3 et CU2.5@PT4, il serait possible que la quantité de cuivre ne soit pas suffisante pour recouvrir la totalité des particules de Pt laissant ainsi un certain nombre de sites M-SC. Mais dans ce cas présent, l'activité apportée par les hétérojonctions existantes et l'activité intrinsèque des particules de Pt restant nues ne suffisent pas à montrer une activité aussi importante que les parents Pt/TiO₂. La création d'hétérojonctions semble donc néfaste dans ces cas précis, ce qui semble surprenant.

Pour le composite CU10@PT3, les clichés de microscopie avaient révélé la présence d'une couche de cuivre sur toutes les particules de Pt et à différents endroits sur des cristaux de TiO₂. Ce débordement de la couche de cuivre hors des zones métalliques provoque l'apparition de jonctions SC2-SC1 non recherchées (en raison de la diminution du ΔE des paires e^-/h^+ photogénérées). Cependant, l'activité constatée pour le composite Cu₂O/TiO₂ montre que l'existence de ce type de jonctions améliore l'activité quant à la production de méthane durant les 5 premières heures de test par rapport à TiO₂ P25. Les faibles performances constatées pour CU10@PT3 peuvent donc paraître surprenantes.

Néanmoins, une augmentation de la teneur en CuO avec la teneur en cuivre avait été constatée lors des analyses XPS. L'estimation de la teneur en CuO était de 30% du cuivre élémentaire pour le matériau CU10@PT3. La présence de ce semiconducteur, possédant un potentiel de bande de conduction positif, serait donc néfaste à l'activité du composite. En effet, d'après le digramme de la Figure 20, CuO ne serait pas capable de réduire CO₂ en CH₄ (en raison des surtensions nécessaires pour conduire à la réduction en méthane)

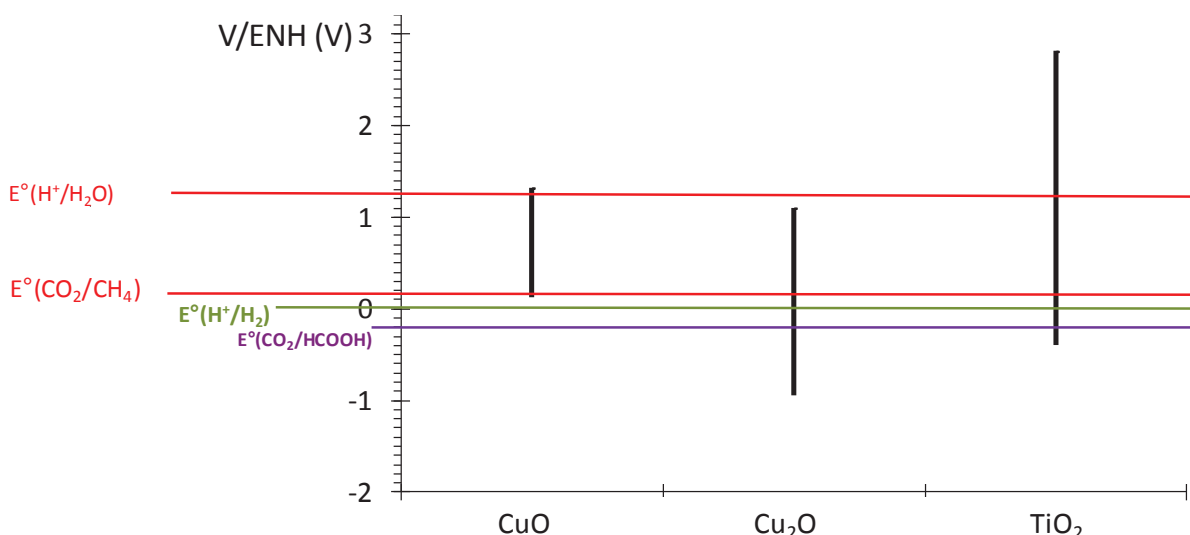


Figure 20 : Projection de la structure électronique de CuO, Cu₂O et TiO₂, les potentiels de différentes réactions possibles sont également placés^{11, 12}

Ceci expliquerait la faible activité observée pour CU10@PT3 quant à la réduction de CO₂ en méthane. La présence de CuO au lieu de Cu₂O pourrait également être à l'origine du phénomène de désactivation observée pour les différents composites Cu₂O@Pt/TiO₂ et de façon plus prononcée pour les composites les plus actifs CU2.5@PT2 et CU5@PT3. En effet, le dioxygène produit lors de l'oxydation de l'eau pourrait, comme expliqué précédemment, piéger les électrons photogénérés mais également oxyder Cu₂O en CuO. Ainsi, le remplacement progressif de Cu₂O par CuO conduirait à la désactivation du catalyseur. Plus le photocatalyseur serait actif, plus la formation d'O₂ in-situ serait rapide, plus le processus de désactivation serait important. La comparaison des courbes de production des deux composites les plus actifs est en accord avec cette hypothèse. La vitesse maximale de production de méthane enregistrée pour CU2.5@PT2 est 1,6 fois plus importante que celle de CU5@PT3. Cependant, après 20 h de test, les vitesses de productions des deux catalyseurs sont quasiment identiques.

c. Conclusions des tests en phase gaz en mode continu

Ces résultats révèlent encore une fois le caractère versatile du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. En effet, le semiconducteur Cu_2O peut se réduire et s'oxyder très facilement. L'oxydation d'une couche de Cu_2O à l'air avait été remarquée en XPS. Mais les études XAS in-situ semblaient palier les possibles inquiétudes. Il avait été remarqué que la mise sous UV-Visible dans un milieu pauvre en O_2 permettrait de réduire à nouveau le système jusqu'à Cu_2O . Ainsi, dès les premières minutes du test photocatalytique, le système se trouverait sous la forme désirée. Néanmoins, la formation d' O_2 in-situ conduirait à nouveau à l'oxydation d'une partie de Cu_2O et donc à la désactivation progressive du catalyseur. Afin de confirmer le lien entre oxydation et désactivation, un test photocatalytique serait à réaliser. Le catalyseur $\text{Cu}_{2.5}@\text{PT3}$ serait à nouveau testé selon la procédure normale. Après 20h d'irradiation et désactivation du catalyseur, le système serait purgé sous argon pendant 12h. Puis, un deuxième test, selon la procédure habituelle, serait alors effectué sur le catalyseur purgé. Si les vitesses maximales de production de méthane sont identiques sur les deux tests, l'hypothèse d'oxydation en CuO par l' O_2 formée in-situ serait alors vérifiée. Malheureusement, par manque de temps, ces manipulations n'ont pas pu être réalisées.

Conclusions

En vue de l'évaluation photocatalytique du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, différents tests photocatalytiques ont été réalisés afin de rendre compte d'un gain de performance potentiellement apporté par le composite par rapport aux catalyseurs classiques.

Dans un premier temps, des tests de réduction photocatalytiques des carbonates en phases liquide ont été entrepris. Les analyses HPLC réalisées lors de l'utilisation du composite ont révélé la présence de différents acides carboxyliques. Les acides formique, acétique, oxalique, glyoxilique, glycolique, propanoïque ont clairement été identifiés comme des produits de réduction des carbonates. Hormis l'acide acétique, aucun de ces composés n'a été identifié lors des tests réalisés avec 1% Pt/TiO_2 . Enfin, le composite semble plus sélectif que la référence Pt/TiO_2 . En effet, la production d' H_2 enregistrée au cours du test du composite, semble issue de la dégradation de l'acide formique et non de la recombinaison des protons provenant de l'oxydation de l'eau. Ces tests préliminaires ont montré l'intérêt du composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ en termes d'activité et de sélectivité par rapport aux catalyseurs classiques comme TiO_2 P25 et 1% Pt/TiO_2 . Néanmoins, un objectif majeur des travaux était la réduction du CO_2 en phase gaz avec H_2O , les investigations avec carbonates dissouts en phase aqueuse n'ont donc pas été poussées plus loin.

Des tests en phase gaz en mode continu ont été réalisés lors de la deuxième phase d'évaluation du composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Le méthane et le dihydrogène furent les deux seuls produits de réduction de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ observés au cours des tests. Les cinq composites testés sont issus de synthèse dont les paramètres avaient été optimisés (flux de photons maximal, 1 vol% d'isopropanol et 19°C). Ces matériaux se différencient les uns des autres par leurs teneurs en éléments Pt et en Cu. Plusieurs catalyseurs de références ont également été testés : Pt/TiO_2 , TiO_2 P25, Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Des comportements très différents ont été observés selon le photocatalyseur employé. Les composites ainsi que les références Pt/TiO_2 semblent totalement sélectifs envers la réduction de CO_2 en CH_4 contrairement à TiO_2 P25. Dans le cas de Pt/TiO_2 , la présence de métal à la surface de TiO_2 semble permettre une meilleure activation de CO_2 que pour le TiO_2 seul, et un effet notable est l'absence de formation d' H_2 pour les Pt/TiO_2 .

En termes d'activité, deux composites se démarquent de tous les autres photocatalyseurs : $\text{Cu}_{2.5}@\text{Pt}2$ et $\text{Cu}_5@\text{Pt}3$. En effet, ils montrent tous deux les vitesses maximales de production de méthane les plus élevées. Les différences de comportements entre les cinq

composites ont été reliées aux différentes caractérisations effectuées et présentées dans le chapitre 3. Il semblerait qu'un ratio Cu/Pt compris entre 1,2 et 1,7 soit préférable. En effet, un recouvrement incomplet des particules de Pt ou une teneur en cuivre trop importante semblent être néfastes à l'obtention d'une activité supérieure aux différentes références.

Une étude sur ce type de composites avait été réalisée par Zhai *et al.*¹³ en parallèle de nos travaux. Le Tableau 8 permet la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par cette équipe de recherche. Leur catalyseur Cu/Pt/TiO₂-5h (1,7 pds% de Cu et 0,9 pds% de Pt) avait également été synthétisé par photoréductions successives.

Tableau 8 : Tableau comparatif entre notre étude et celle de Zhai *et al.* en termes de performances photocatalytiques pour la réduction de CO₂ en phase gaz avec H₂O

Photocatalyseur	$r_{\max} \text{ CH}_4$ ($\mu\text{mol/h/g}$)	$r_{\max} \text{ H}_2$ ($\mu\text{mol/h/g}$)	$r_{\max} \text{ CO}$ ($\mu\text{mol/h/g}$)	Sélectivité des protons (%)
CU2.5@PT2	0,6	0,00	0,00	100,00
Cu/Pt/TiO ₂ -5h	33,0	25,00	8,30	85,00
lot père 2%Pt/TiO ₂	0,1	0,00	0,00	100,00
Pt/TiO ₂	11,0	66,00	2,20	41,00
CU2.5@PT0	0,2	0,05	0,00	98,00
Cu/TiO ₂	8,7	9,90	5,40	80,00
TiO ₂ P25	0,1	0,65	0,00	45,00
TiO ₂ P25	1,2	4,90	2,50	60,00

Plusieurs observations découlent de ce tableau. Tous les catalyseurs testés par Zhai *et al.* présentent des vitesses de production de méthane 12 à 110 fois supérieures à celles que nous avons enregistrées, et ce, également pour la référence TiO₂ P25. De plus, des productions de CO et d'H₂ ont été enregistrées lors de chacun des tests réalisés par Zhai *et al.*. Le composite Cu/Pt/TiO₂-5h présente une sélectivité de 85% soit 15% en dessous de celle affichée par le composite CU2.5@PT2. A noter que la même colonne et le même type de μ -GC-TCD que les nôtres ont été utilisés pour la détection de H₂. Les limites de détection sont donc identiques pour les deux études.

Ces différences aussi bien en termes d'activité que de sélectivité sont probablement dues aux conditions expérimentales. En effet, le test photocatalytique mis en place par cette équipe de recherche est réalisé en mode batch et non continu. De plus, le système est chauffé à 50°C

afin d'apporter de l'eau sous forme vapeur. Ceci permet d'améliorer la cinétique intrinsèque de la réaction. Le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ dans le milieu étant plus élevé, favorisant certainement l'apport de protons. Enfin, le flux de photons utilisé, paramètre influençant les réactions photocatalytiques, n'étant pas précisé, il est encore plus difficile de comparer notre étude à celle de Zhai *et al.* Il est également important de préciser que des précautions avaient été prises par cette équipe afin d'éviter toute remise à l'air du catalyseur pendant et après la synthèse de celui-ci. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu mettre en place les conditions opératoires nécessaires afin d'éviter la réoxydation de nos catalyseurs. Il est donc possible que la mise sous rayonnement lors du test ne soit pas suffisante pour retrouver le cuivre réduit sous forme Cu_2O . Ceci met encore une fois en avant le caractère versatile du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Néanmoins, ces travaux convergent comme les nôtres vers l'intérêt du système $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ pour la réduction du CO_2 avec H_2O et qu'un ratio Cu/Pt optimum semble exister.

Néanmoins, nos travaux de recherche ont permis de montrer l'intérêt des catalyseurs comportant des hétérojonctions de type SC2-M-SC1 lors de la réduction de CO_2 en phase gaz avec de l'eau et en mode continu. L'étude s'est alors étendue à d'autres composites $\text{SC2}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$: $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. En raison de l'inexistence de l'élément In à un degré d'oxydation supérieur à trois et de la difficulté de solubiliser le Ce (IV), une nouvelle stratégie de synthèse a été mise en place pour l'obtention de ces matériaux. Cette technique ainsi que les caractérisations et les tests photocatalytiques effectués sur ces systèmes sont présentés dans le chapitre 5.

Références bibliographiques

- ¹ Photocatalytic reduction of carbonate in aqueous solution by UV/TiO₂ process, Y.Ku, W.-H. Lee, W.-Y. Wang, J. Mol. Catal. A: Chem., 212, 191-196, 2004
- ² Photoredox reactions and catalytic cycle for carbon dioxide fixation and methanogenesis on metal oxides, I. A. Shkrob, T. W. Marin, H. He, P. Zapol, J. Phys. Chem. C, 116, 9450-9460, 2012
- ³ Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system, A. D. Handoko, K. Li, J. Tang, Current Opinion in Chem. Eng., 2, 200-206, 2013
- ⁴ Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, J. Rodriguez, Université de Grenoble, LEPMI/IRCELYON, 2013
- ⁵ Selective formation of formic acid, oxalic acid and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide, S. Ikeda, T. Takagi, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 2517-2522, 1987
- ⁶ The chemistry of formic acid and its simple derivatives, H. W. Gibson, Chem. Rev., 69, 673-692, 1969
- ⁷ Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : Application aux COVs, G. Vincent, INPL/ENSIC, Université de Nancy, 2008
- ⁸ Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by aqueous suspension of metal deposited TiO₂, O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki, T. Ibusuki, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 72, 269-271, 1993
- ⁹ Role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO₂-photocatalysed air oxidation reactions, J. Schwitzgebel, J. G. Ekerdt, H. Gerischer, A. Heller, J. Phys. Chem., 99, 5633-5638, 1995
- ¹⁰ CO₂ adsorption on Anatase TiO₂ (101) surfaces in the presence of subnanometer Ag/Pt clusters : Implications for CO₂ photoreduction, C.-T. Yang, B. C. Wood, V. R. Bhethanabotla, B. Joseph, J. Phys. Chem. C, 118, 26236-26278, 2014
- ¹¹ Electronic and optical properties of Cu, CuO et Cu₂O studied by electron spectroscopy, D. Tahir, S. Tougaard, J. Phys. Condens. Matter, 24, 17002, 2012
- ¹² Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O, J. Bandara, C. P. K. Udawatta, C; S. K. Rajapakse, Photochem. Photobiol. Sci., 4, 857-861, 2005
- ¹³ Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane : Platinum and copper(I) oxide co-catalysts with a core-shell structure, Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 5776-5779, 2013

Chapitre V :
Ouverture sur d'autres
composites

$Ce_2O_3@Pt/TiO_2$
et
 $In_2O_3@Pt/TiO_2$

Sommaire du chapitre V

SYNTHESE PAR CONDENSATION PHOTOASSISTEE	240
I Principe de la condensation photoassistée	240
II Matériels et méthodes	241
CARACTERISATION DES COMPOSITES	243
I Dosage des éléments déposés par FX	243
1 Dosage du Pt pour les matériaux Pt/TiO ₂	243
2 Dosage du Ce pour les matériaux Ce ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	244
3 Dosage de l'In dans les matériaux In ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	246
II Observation de la structure SC2@M-SC2	249
1 Observation du composite Ce ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	249
2 Observation du composite In ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	261
III Nature de la phase SC2	269
1 Diffraction des rayons X	270
1.1 Principe et appareillage utilisée	270
1.2 Résultats des analyses DRX	271
1.3 Conclusions des analyses DRX	275
2 Spectroscopie de photoélectrons X	276
2.1 Résultats XPS de l'analyse de Ce ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	276
2.2 Résultats XPS pour l'analyse de In ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	281
IV Propriétés optiques des composites : Mesures en spectroscopie de réflexion diffuse	286
1 Absorption du composite Ce ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	287
1 Absorption du composite In ₂ O ₃ @Pt/TiO ₂	289
V Conclusions des caractérisations	290
TEST DE REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DU CO₂	292
I Evaluation de l'activité photocatalytique du système Ce₂O₃@Pt/TiO₂	292
II Evaluation de l'activité photocatalytique du système In₂O₃@Pt/TiO₂	297
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	305

L'évaluation des performances photocatalytiques du matériau composite $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$ en réduction du CO_2 en présence d' H_2O a permis de mettre en avant les bénéfices apportés par la présence d'hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Pt}-\text{TiO}_2$. Comme attendu, la création d'hétérojonctions SCp-M-SCn conduirait à une meilleure séparation des charges photogénérées. En effet, le nombre d'électrons induisant des réactions photocatalytiques est plus important pour ce composite par rapport aux photocatalyseurs classiques testés. De plus, les résultats UPS ont mis en avant un déplacement de la bande de valence induisant l'existence d'un potentiel schéma en Z. Il nous a donc semblé intéressant d'étendre notre étude à d'autres composites et plus particulièrement à d'autres semiconducteurs « cathode » générant des électrons de potentiel adéquat pour réaliser la réduction de CO_2 . En effet, la synthèse du matériau Pt/TiO_2 étant maîtrisée, il paraît judicieux de varier le SC2. Ce dernier chapitre est donc consacré à l'étude des composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@Pt/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@Pt/\text{TiO}_2$ déjà évoqué en tant que candidats potentiels dans la stratégie mise en place et décrite au début du chapitre II.

Des premiers essais de synthèse par photoréduction de Ce^{IV} sur Pt/TiO_2 ont été réalisés sans succès. Différents précurseurs ont été utilisés tels que $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$. La caractérisation des matériaux obtenus n'a pas révélée de recouvrement des particules de platine par une couche à base d'oxyde de cérium (III). En effet, la réduction du Ce^{IV} en Ce^{III} semble déjà difficile par le biais d'un procédé thermique alors que le processus inverse d'oxydation plus aisé confère à Ce_2O_3 une certaine sensibilité à l'air. Xiao *et al.* ont étudié la transformation de CeO_2 en Ce_2O_3 ¹. En chauffant CeO_2 à 1000 K sous ultra-vide, ils obtiennent Ce_2O_3 . Par contre, la réoxydation du matériau est simplement réalisée sous O_2 à 700 K. De plus, il s'est avéré très compliqué de solubiliser les sels de Ce^{IV} . Les difficultés rencontrées lors de ces essais nous ont contraints à explorer d'autres voies de synthèse. La réduction du Ce^{IV} semblant compromise par photoréduction, il semble opportun de partir directement d'un précurseur de Ce^{III} . De plus, pour In_2O_3 , l'élément de degré d'oxydation supérieur n'existant pas, le matériau devra être obtenu à partir de In^{3+} ou éventuellement par oxydation d'indium métal. Dans la littérature, la voie sol-gel est souvent utilisée afin d'obtenir des composites comme $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ^{2,3,4} et $\text{In}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ^{5,6}. Il est possible de s'inspirer de cette méthode et plus particulièrement du processus de précipitation utilisé. Néanmoins, des ajustements sont nécessaires afin d'orienter la sélectivité du recouvrement. Comme déjà vu dans le chapitre 2, la difficulté concernant l'obtention de ces matériaux composites réside en l'orientation du dépôt du SC2 sur le métal et non uniquement sur le SC1.

Synthèse par condensation photoassistée

I Principe de la condensation photoassistée

Contrairement à la photoréduction, le mécanisme de la condensation photoassistée n'est pas basé sur un changement de degré d'oxydation du précurseur de SC2. Le mécanisme de dépôt s'appuie sur l'attraction électrostatique de l'ion $M^{\delta+}$ sur les particules métalliques riches en électrons photogénérés (sous irradiation UV Vis). Dans un deuxième temps, l'étape de condensation du cation en solution $M^{\delta+}$ en M_xO_y est obtenue de façon sélective sur le métal par saut de pH (ajout d'une base telle que NH_3) dans le milieu.

Les diagrammes de spéciation de l' In^{3+} et du Ce^{3+} , présentés sur la Figure 1, montrent qu'il est possible de condenser un précurseur de Ce^{3+} ou de In^{3+} en hydroxyde de cérium ou d'indium grâce à un changement du pH de la solution vers les gammes de pH basique. Moyennant un éventuel post-traitement thermique doux, l'oxyde devrait être facilement obtenu par décomposition de l'hydroxyde.

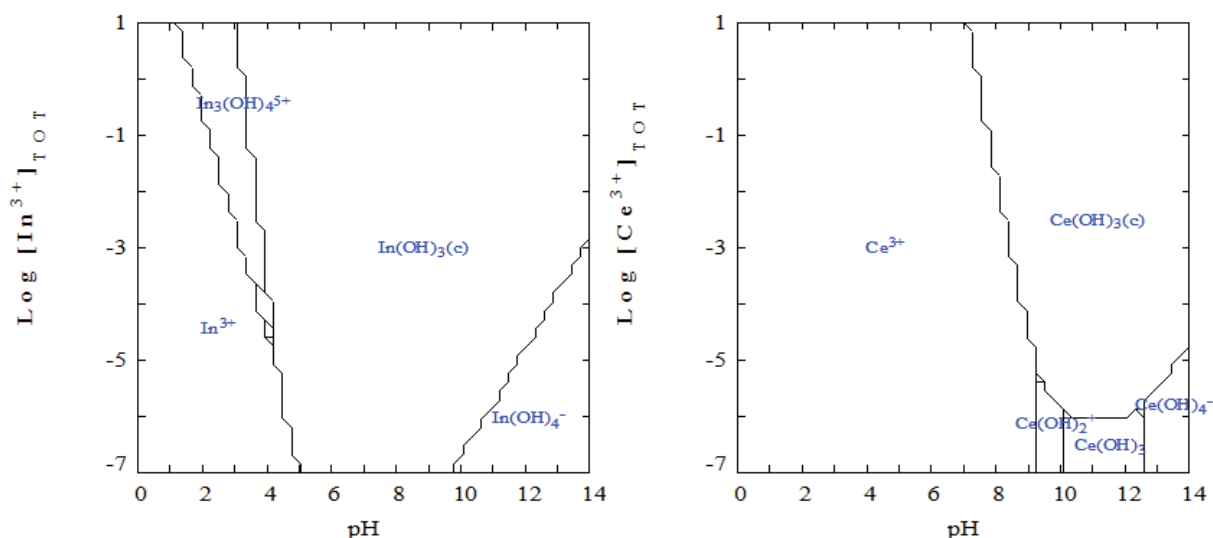


Figure 1 : Diagramme de prédominance des espèces à base de In^{3+} et Ce^{3+} en fonction du pH (I=1M et T=25°C, réalisé à l'aide du freeware Hydra)

II Matériels et méthodes

La synthèse des composites $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ a été mise en œuvre à une échelle de 5 g afin de permettre des phases de tests photocatalytiques sans être limité en quantité de catalyseur. Le réacteur utilisé est le même que pour la synthèse de $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ (chapitre II, figure 16).

Ainsi, dans le réacteur ont été introduits : 5 g de Pt/TiO_2 , 1000 ml d' H_2O UP pour la préparation au cérium et 2000 ml d' H_2O UP pour la préparation à l'indium. Le suivi du pH est assuré grâce à un pH-mètre Mettler Toledo (modèle: MPC227) muni d'une sonde cylindrique Radiometer Analytical (modèle : XC161, L=150 mm, d= 4 mm).

Le système est préalablement purgé à l'argon pendant une heure. Le pH initial, c'est-à-dire de la suspension aqueuse de Pt/TiO_2 , est de 4,7. Un volume de 10 ml de solution de précurseur choisi est alors ajouté à la suspension. Le pH est alors d'environ 4,4 pour le cérium et 3,4 pour l'indium. Le mélange est ensuite irradié pendant 30 min. Puis 2,5 ml d'une solution d'ammoniaque (Sigma-Aldrich, 28-30% NH_3 basis) sont ajoutés jusqu'à pH 10, afin de faire précipiter SC2 sur les particules de Pt toujours sous irradiation pendant encore 30 min. L'intensité de la lampe Hanovia (450W) est de 320 W.m^{-2} (mesuré entre 315 et 400nm). Le système de refroidissement dont nous disposons ne permet pas de réaliser des synthèses en dessous de 19°C . Enfin, la poudre en suspension est extraite par centrifugation puis lavée à deux reprises avec de l'eau ultra-pure. La poudre lavée est ensuite séchée à l'étuve à 70°C pendant 24 h.

Les deux précurseurs utilisés pour la synthèse de ces composites par condensation photoassistée ainsi que certaines de leurs caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse de $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Composé	Formule	Masse molaire (g.mol^{-1})	Pureté (pds%)	Impuretés détectées	Fournisseur
Nitrate de cérium(III) hexahydraté	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,22	99,999	Na, Mg, Y, La, B, Al, Ga, Pr, As, Nd, Fe, Se, Sm	Sigma - Aldrich
Nitrate d'indium(III) hydraté	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	300,8 (anhy)	99,99	Bi, Ca, P	Alfa Aesar

Les concentrations des solutions de précurseurs adéquates sont présentées dans le Tableau 2 pour le cérium et le Tableau 3 pour l'indium.

Tableau 2 : Concentration des solutions de précurseur en fonction de la quantité de Ce visée

Quantité finale de Ce désirée (pds%)	2,5	5	10
Concentration de la solution de précurseur (g.L ⁻¹)	38,5	77,1	154,2

Tableau 3 : Concentration des solutions de précurseur en fonction de la quantité d'In visée

Quantité finale de In désirée (pds%)	2,5	5	10
Concentration de la solution de précurseur (g.L ⁻¹)	34,7	69,4	138,9

Les tableaux suivants (Tableau 4 et Tableau 5) répertorient les différents catalyseurs $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ayant été préparés en lots de 5 g par condensation photoassistée.

Tableau 4 : Liste des différents composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ préparés

Dénomination des différents composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ préparés		Quantité de Pt finale désirée (pds%)			
		0%	2%	3%	4%
Quantité de Ce finale désirée (pds%)	2,50%	CE2.5@PT0	CE2.5@PT2	CE2.5@PT3	CE2.5@PT4
	5%			CE5@PT3	
	10%	CE10@PT0		CE10@PT3	

Tableau 5 : Liste des différents composites $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ préparés

Dénomination des différents composites $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ préparés		Quantité de Pt finale désirée (pds%)			
		0%	2%	3%	4%
Quantité de In finale désirée (pds%)	2,50%	IN2.5@PT0	IN2.5@PT2	IN2.5@PT3	IN2.5@PT4
	5%			IN5@PT3	
	10%			IN10@PT3	
	8.3%	IN8.3@PT0			

La caractérisation détaillée de ces matériaux est présentée dans la partie suivante. En effet, il est nécessaire de répondre à plusieurs questions : le recouvrement sélectif des particules de Pt est-il finalement observé ? Quelle est la nature des composés à base d'indium et de cérium précipités ? Quelles sont les propriétés optiques de ces composites ?

Caractérisation des composites

La méthode de préparation des nouveaux composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ayant été décrite dans la partie précédente, il est maintenant primordial de caractériser les matériaux obtenus afin de voir s'ils correspondent au cahier des charges défini au commencement de l'étude. Cette étape de caractérisation se divise en trois volets : le dosage des éléments Pt, In et Ce déposés, l'observation de la structure cœur-coquille visée et enfin la détermination de la nature de la phase SC2 recouvrant ou non les particules de Pt. Les principes des différentes techniques utilisées ont été décrits dans le chapitre 3.

I Dosage des éléments déposés par FX

Dans un premier temps, la caractérisation des composites passe par le dosage des éléments Pt, Ce et In. Pour se faire, les matériaux ont été analysés par spectrométrie de fluorescence X.

1 Dosage du Pt pour les matériaux Pt/TiO_2

Différents lots parents de Pt/TiO_2 , sur lesquels ont été déposés par la suite les oxydes de cérium ou d'indium, ont été analysés en FX. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Résultats des dosages FX pour les différents lots Pt/TiO_2 utilisés pour la synthèse des composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Pt/ TiO_2 Lot	Teneur en Pt désirée (pds%)	Teneur en Pt dosée par FX (pds%)
AA	2,00	$1,8 \pm 0,4$
AB	2,00	$1,8 \pm 0,4$
AC	3,00	$2,7 \pm 0,5$
AD	3,00	$2,8 \pm 0,6$
AE	3,00	$2,7 \pm 0,5$
AF	3,00	$2,8 \pm 0,6$
AG	3,00	$2,7 \pm 0,5$
AH	3,00	$2,8 \pm 0,6$
AI	4,00	$3,5 \pm 0,7$
AJ	4,00	$3,6 \pm 0,7$

Comme expliqué dans le chapitre III, l'augmentation de l'écart entre la teneur dosée et la teneur désirée semble provenir de l'interférence du Pt avec TiO_2 concernant l'absorption de la lumière. Il aurait été opportun d'allonger le temps d'irradiation en fonction de la teneur désirée. Néanmoins, les valeurs exactes étant maintenant connues, elles seront prises en compte par la suite.

2 Dosage du Ce pour les matériaux $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Sept lots de catalyseurs à base de cérium ont été préparés : cinq lots $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et deux lots $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Ces derniers ont été analysés par FX afin de doser la quantité en Ce réellement déposée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résultats des dosages FX pour différents lots $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

$\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ Lot fils	Pt/TiO_2 Lot père	Teneur en Pt dosée par FX (pds%)	Teneur en Ce dosée par FX (pds%)
CE2.5@PT2	AA	$1,9 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,5$
CE2.5@PT3	AC	$2,7 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,5$
CE5@PT3	AD	$2,6 \pm 0,5$	$4,8 \pm 1,0$
CE10@PT3	AE	$2,5 \pm 0,5$	$8,9 \pm 1,8$
CE2.5@PT4	AI	$3,4 \pm 0,7$	$2,5 \pm 0,5$
CE2.5@PT0	/	/	$2,3 \pm 0,5$
CE10@PT0	/	/	$8,4 \pm 1,7$

Afin de mieux comprendre ces résultats et de révéler des tendances, la teneur en Ce dosée est tracée en fonction de la teneur désirée. Le tracé de la moyenne mesurée en comparaison à la droite idéale est alors considéré. Le graphique obtenu est présenté sur la Figure 2.

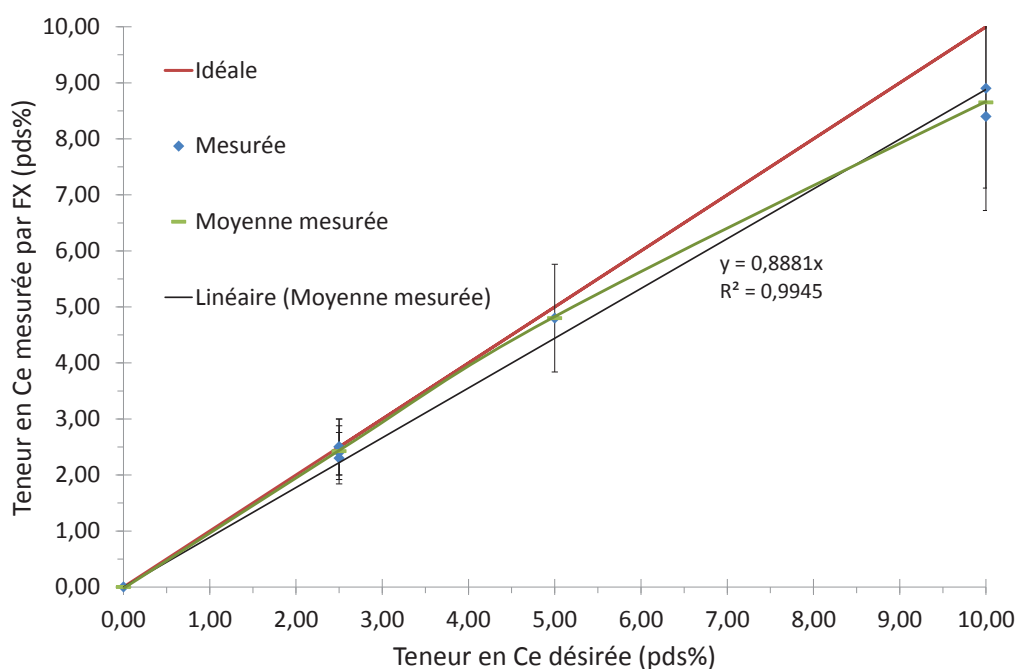


Figure 2 : Teneur en cérium dosée par FX en fonction de la teneur en cérium désirée

Comme pour le platine, une déviation de la teneur mesurée en Ce par rapport à la droite idéale est observée. Néanmoins, celle-ci n'est pas linéaire et n'apparaît qu'après de 5% de Ce déposé. Un possible caractère hygroscopique du précurseur n'est pas mentionné par le fournisseur. De plus, les synthèses ont été réalisées dans un intervalle de 15 jours avec le même lot de précurseur conditionné en lot de 100 g et conservé dans une armoire à dessiccation, les sous estimations de la teneur en Ce semblent limitées.

La formation de l'oxyde étant issue d'un processus de précipitation, celle-ci n'est pas dépendante de l'effet électrostatique qui sert seulement à placer le précurseur à un endroit voulu. Il est donc possible que les ions cérium précipitent hors du support. Si la taille des grains de Ce_2O_3 ainsi formés est très inférieure à celle des grains de TiO_2 , une partie du cérium pourrait être perdu lors de l'étape de centrifugation-lavage.

Pour l'heure, la cause de cette déviation de la teneur en cérium dosé par rapport à la teneur idéale ne semble pas vraiment déterminée. La suite des caractérisations, notamment les analyses du matériau par microscopie électronique en transmission et spectroscopie de photoélectrons X, pourra nous aider à mieux comprendre ce phénomène.

3 Dosage de l'In dans les matériaux $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Sept lots de catalyseurs à base d'indium ont été préparés : cinq lots $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et deux lots $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Ces derniers ont été analysés par FX afin de doser la quantité en In réellement déposée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résultats des dosages FX pour différents lots $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

$\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ Lot fils	Pt/TiO_2 Lot père	Teneur en Pt dosée par FX (pds%)	Teneur en In dosée par FX (pds%)
IN2.5@PT2	AB	$1,8 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,4$
IN2.5@PT3	AF	$2,8 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,4$
IN5@PT3	AG	$2,6 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,8$
IN10@PT3	AH	$2,5 \pm 0,5$	$7,8 \pm 1,6$
IN2.5@PT4	AJ	$3,5 \pm 0,7$	$2,0 \pm 0,4$
IN2.5@PT0	/	/	$2,4 \pm 0,5$
IN8.3@PT0	/	/	$6,4 \pm 1,3$

A noter que pour le matériau IN8.3@PT0, la quantité d'indium originellement désirée était de 10% (donnant le matériau IN10@PT0). Par erreur, 6 g de TiO_2 ont été utilisés au lieu de 5 g, donnant ainsi une teneur désirée en In de 8,3%.

Afin de mieux comprendre ces résultats et de révéler des tendances, la teneur en In dosée est tracée en fonction de la teneur désirée. Le tracé de la moyenne mesurée en comparaison à la droite idéale est alors considéré. Le graphique obtenu est présenté sur la Figure 3.

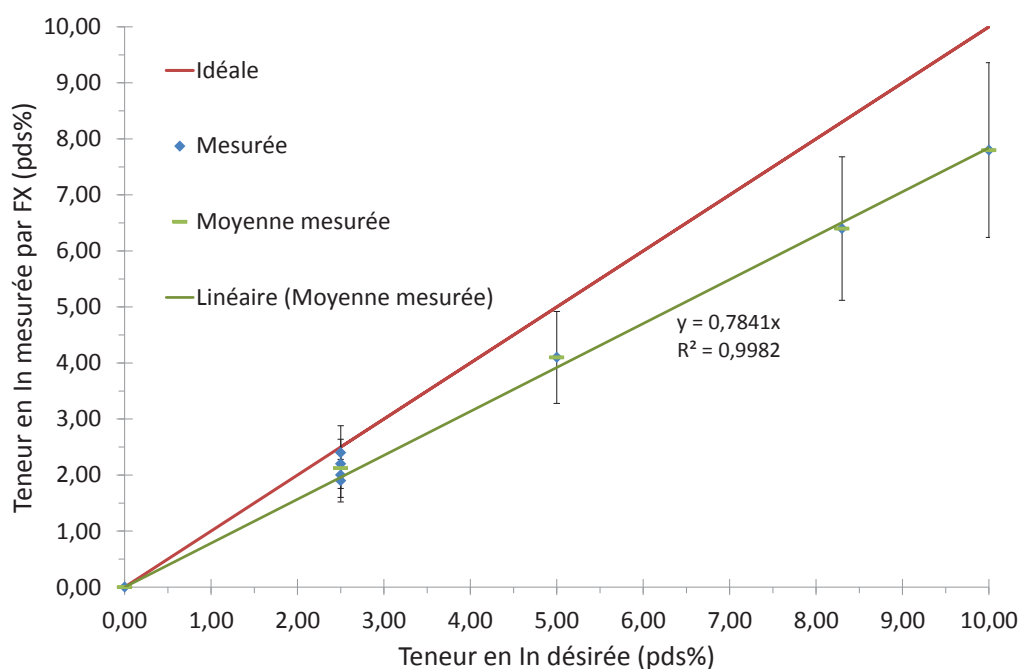


Figure 3 : Teneur en indium dosée par FX en fonction de la teneur en indium désirée

Comme pour le platine, une déviation linéaire de la teneur mesurée par rapport à la droite idéale est observée. Celle-ci s'accroît avec l'augmentation de la teneur en In désirée et serait due à une sous-estimation du nombre de molécules d'eau dans le précurseur. En effet, le nitrate d'indium étant un composé à fort caractère hygroscopique, le fournisseur ne précise pas le nombre de molécules d'eau. Malheureusement, la teneur en eau n'a pas été vérifiée par ATG. Seule une molécule d'eau a été prise en compte lors des calculs de pesées. Le graphique de la Figure 4 représente le nombre de moles d'indium introduites par pesée de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en fonction du nombre de moles dosées par FX.

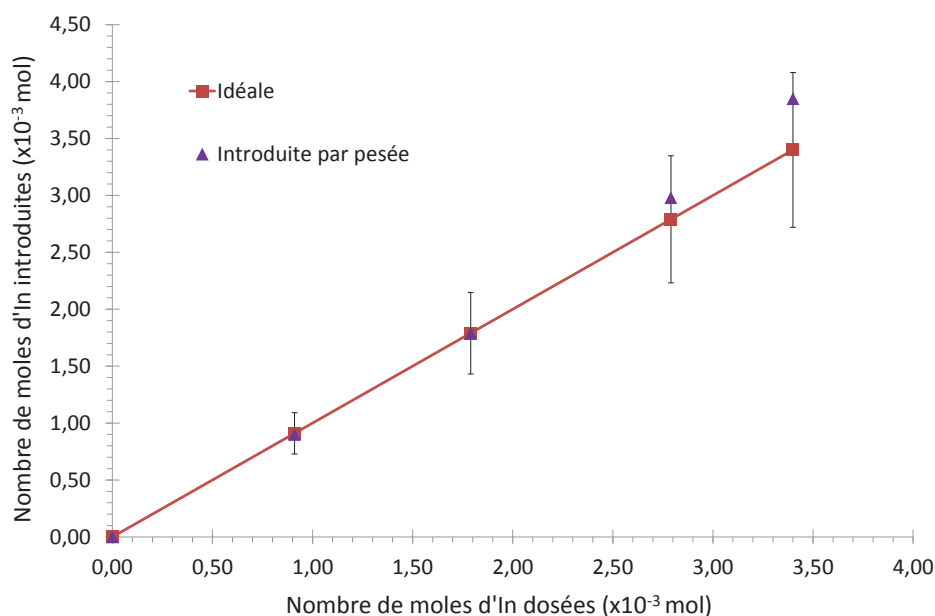


Figure 4 : Quantité d'indium réellement introduite si le nombre de molécules d'eau présentes dans le précurseur est évalué à cinq (au lieu de une) en fonction de la quantité d'indium dosée

En effet, en prenant un nombre de molécules d'eau présentes dans le précurseur « neuf » égal à cinq, les teneurs dosées semblent se rapprocher des quantités d'indium réellement introduites lors de la synthèse.

Jusqu'à 5 % d'indium désiré, les valeurs sont identiques aux valeurs idéales (nombre de moles dosées = nombre de moles introduites). Ensuite, une déviation est observée, les valeurs sont plus élevées que les valeurs idéales. Néanmoins, ces écarts semblent provenir de l'incertitude de mesure de la technique. En effet, les deux points correspondants aux nombres de moles introduites pour des teneurs en In désirées de 8,3 et 10 % se trouvent dans les barres d'erreurs des points idéaux. In fine, le nombre de molécules d'eau du précurseur de départ peut être estimé à cinq soit $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

II Observation de la structure SC2@M-SC2

L'analyse MET-EDS des matériaux CE_y@PT_x et IN_y@PT_x a été réalisée afin d'observer la nature du recouvrement, sélectif ou non, des particules de Pt par une couche à base de cérium ou d'indium. Le principe de cette technique d'analyse a déjà été décrit au chapitre 3.

Les analyses EDS sont basées sur les positions en énergie des raies L et M caractéristiques de chaque élément. Le Tableau 9 répertorie les positions de ces raies en fonction des éléments recherchés lors des analyses EDX effectuées.

Tableau 9 : Positions en énergie (eV) des différentes raies L et M utilisées pour repérer les éléments Pt, Ce et In

Raie	Pt	Ce	In
L beta	11,069	5,262	3,487
L alpha	9,441	4,840	3,287
M beta	2,127	0,902	-
M alpha	2,051	0,883	-

Lors des analyses MET-EDS, des caractéristiques différentes ont été observées selon le SC2 déposé sur Pt/TiO₂.

1 Observation du composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂

Les différents lots CE_x@PT_y avec $y \neq 0$ ont été analysés par microscopie électronique en transmission couplée à l'EDX afin d'attester d'un recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche à base de cérium. Malheureusement, aucun dépôt de Ce n'a été observé en surface des particules de Pt que ce soit par imagerie haute résolution ou par analyse EDX.

De manière générale, les cristaux à base de Ce, de taille comprise entre 2 et 7 nm, ont des contours bien facettés. Ces cristaux peuvent parfois s'agglomérer pour former des amas de taille plus importante. Les particules de Pt quant à elles apparaissent en sombre et ont des contours plus arrondis. Leur taille varie de quelques nanomètres à plus de 20 nm pour certains amas de particules de 3nm. Les clichés présentés sur la Figure 5 montrent des cristaux à base de Ce bien facettés et parfois agglomérés présents dans le composite CE_{2.5}@PT₂. Quant aux clichés de la Figure 6, ils dénotent de la forme arrondie des particules de platine observées pour ce même matériau.

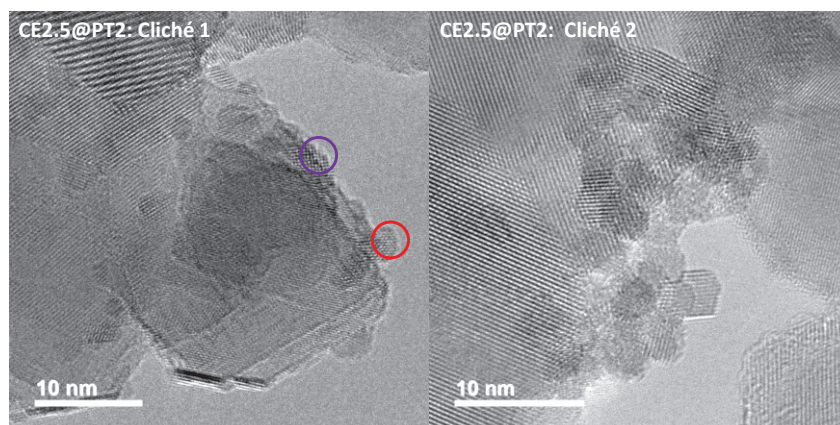


Figure 5 : Clichés de MET représentatifs des particules à base de Ce déposées sur TiO_2 pour le composite CE2.5@PT2 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

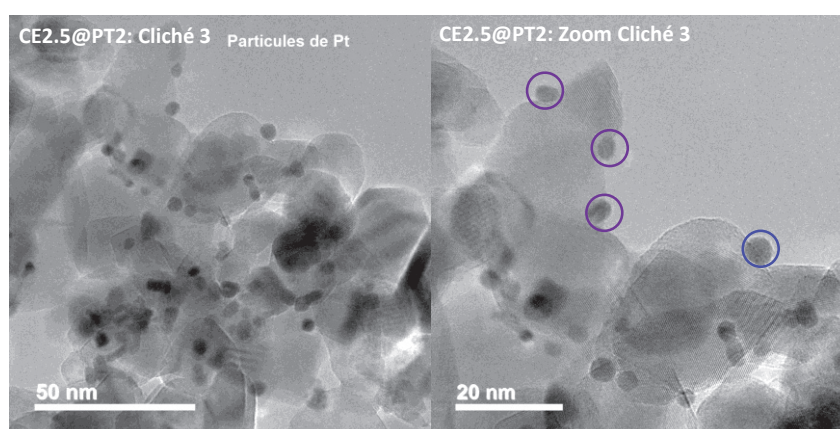


Figure 6 : Clichés de MET représentatifs des particules de Pt déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE2.5@PT2 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Des analyses EDS ont été effectuées sur ces clichés. Les spectres EDX correspondants aux zones cerclées de bleu et de rouge sont présentés sur la Figure 7.

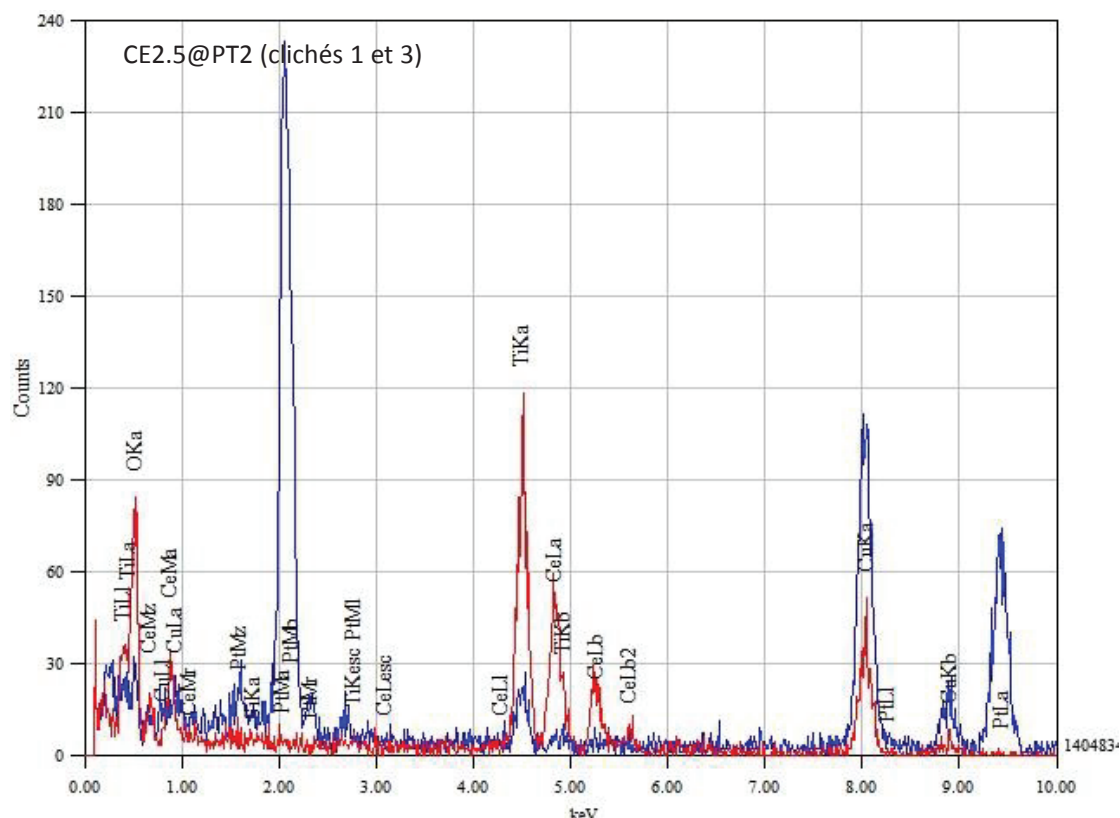


Figure 7 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par les cercles rouge et bleu sur les clichés 1 et 3 du composite CE2.5@PT2

Sur le spectre rouge, les raies L du Ce sont clairement identifiées et les raies $L\alpha$ et M caractéristiques du Pt ne sont pas identifiées. L'analyse EDX effectuée sur la zone cerclée de violet sur le cliché 1 présente les mêmes caractéristiques. Par contre, le spectre bleu fait état de la présence de Pt et de l'absence de Ce. Les spectres EDX correspondants aux zones cerclées de violet sur le zoom du cliché 3 révèlent les mêmes informations. Aucun recouvrement des particules de Pt par une couche à base de Ce n'a été détecté sur ce matériau. Il s'emblerait que l'oxyde de cérium ne se dépose que sur TiO_2 .

Les clichés présentés sur la Figure 8 montrent également des cristaux à base de Ce bien facettés et parfois agglomérés présents dans le composite CE2.5@PT3. Les spectres de la Figure 9 correspondent aux analyses EDX effectuées sur ces deux clichés.

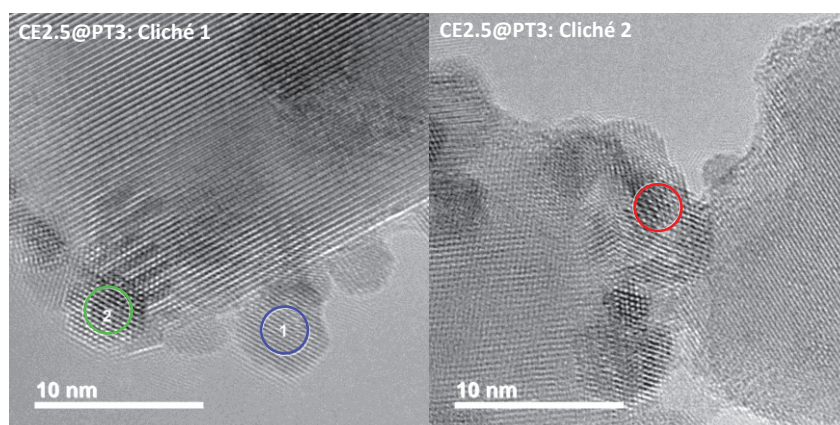


Figure 8 : Clichés de MET représentatifs des particules à base de Ce déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE2.5@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

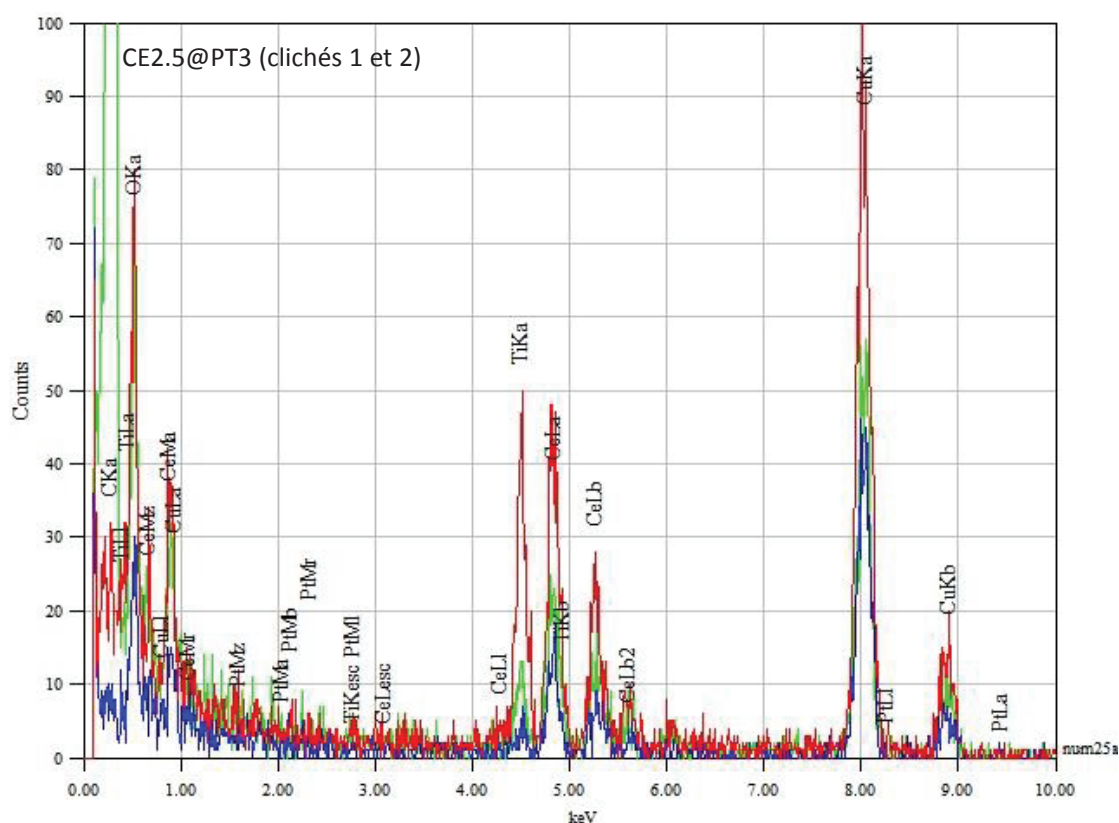


Figure 9 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par les cercles rouge, bleu et vert sur les clichés 1 et 2 du composite CE2.5@PT3

Les raies L caractéristiques du Ce sont présentes sur les trois spectres. En revanche, la signature du platine n'a pas été observée.

Les clichés de Figure 10 sont considérés comme représentatifs des particules de Pt de l'échantillon. Des amas de particules de Pt pouvant aller jusqu'à une taille de 20 nm ont été



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

252

cette analyse. Aucun recouvrement du Pt par une couche à base de Ce n'a été remarqué pour ce matériau.

Le matériau CE2.5@PT4, comportant la teneur la plus élevée en Pt ($3,4 \pm 0,7$ pds%), a lui aussi été analysé par MET-EDX. Les clichés 1 et 2 de la Figure 12 représentent les cristaux à base de Ce communément observés pour cet échantillon.

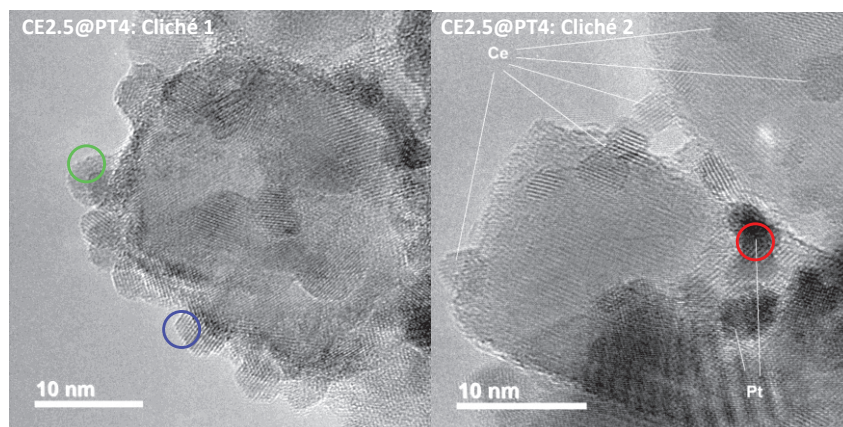


Figure 12 : Clichés de MET représentatifs des particules à base de Ce déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE2.5@PT4 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Comme pour les autres échantillons, leur forme semble toujours bien définie par des facettes. Les spectres issus des analyses EDX effectuées sur les zones cerclées de ces clichés sont comparés sur la Figure 13.

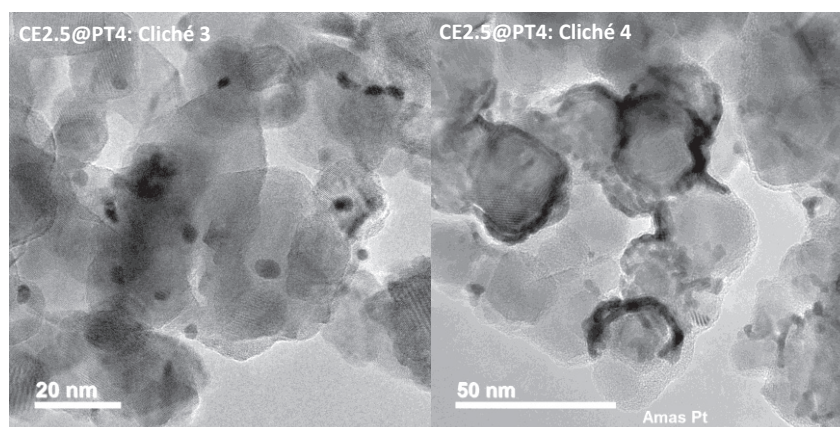


Figure 14 : Clichés de MET représentatifs des particules de Pt déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE2.5@PT4

Ils font état d'un frittage important des particules de platine (cliché 4), formant ainsi des colliers de particules sur les cristaux de TiO_2 . Néanmoins, certaines d'entre elles sont encore isolées (cliché 3). Globalement, aucune particule de Pt n'a semblé recouverte par une couche à base de Ce dans cet échantillon.

Les clichés de la Figure 15 représentent les cristaux à base de Ce généralement observées pour l'échantillon CE5@PT3.

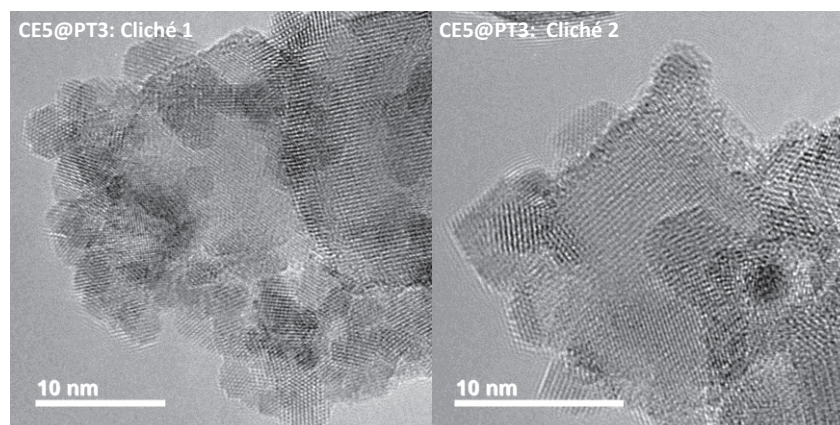


Figure 15 : Clichés de MET représentatifs des particules de Ce déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE5@PT3

Un nombre plus important d'amas de cristaux a été détecté pour ce composite. En effet, la quantité de Ce a pratiquement doublé par rapport aux échantillons précédemment étudiés.

La Figure 16 correspond à deux clichés représentant les particules de Pt habituellement observées sur cet échantillon.

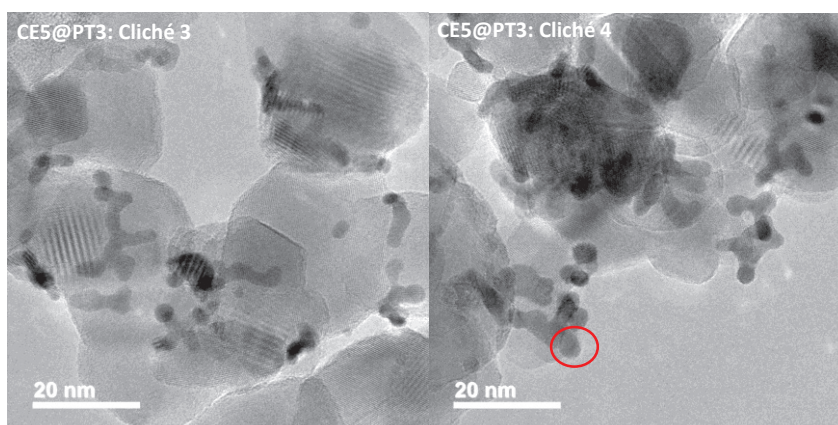


Figure 16 : Clichés de MET représentatifs des particules de Pt déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE5@PT3 (le cercle rouge correspond à une zone analysée en EDX)

Comme pour le matériau CE2.5@PT3, un frittage des particules de Pt a été observé. En effet, les deux échantillons possèdent la même teneur en Pt ($2,6-2,7 \pm 0,5$ pds%). Comme le montre le spectre de la Figure 17, représentatif des analyses EDX effectuées sur les particules de Pt de cet échantillon, la signature du Ce n'a pas été révélée.

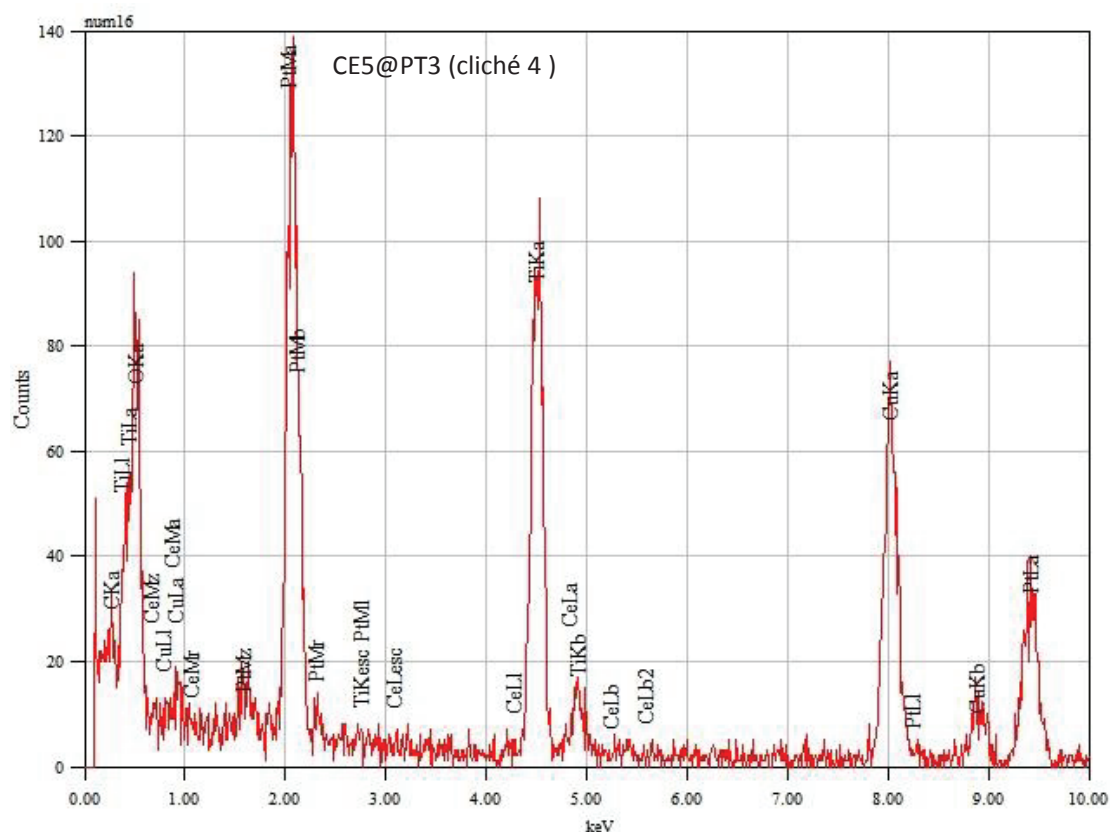


Figure 17 : Analyses EDX correspondant à la zone indiquée par le cercle rouge sur le cliché 4 du composite CE5@PT3

Malgré une teneur plus importante en Ce, les particules de Pt ne sont pas recouvertes par une couche à base de cet élément. Pour le composite CE5@PT3, le cérium se dépose encore une fois sur TiO_2 . La teneur en Ce doit-elle encore être augmentée pour observer un recouvrement des particules de Pt par l'oxyde de Ce ?

L'échantillon CE10@PT3, comportant la teneur en Ce la plus élevée ($8,9 \pm 1,8$ pds%), a également été analysé par MET-EDX afin de révéler un possible recouvrement des particules de Pt. Deux clichés représentatifs des cristaux à base de Ce observés pour ce composite sont présentés sur la Figure 18.

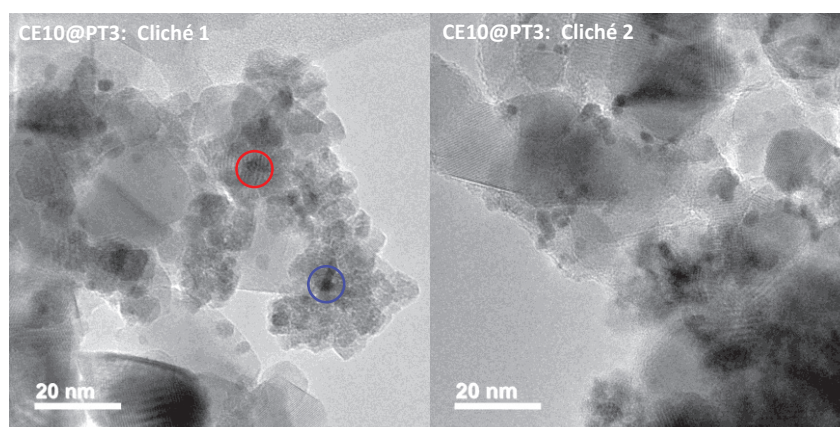


Figure 18 : Clichés de MET représentatifs des particules de Ce déposées en surface de TiO_2 pour le composite CE10@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

En raison de sa teneur en Ce, ce matériau comporte beaucoup plus d'amas de cristaux à base de Ce que les précédemment. Parfois des particules de Pt sont piégées à l'intérieur de ces groupes de cristaux, comme le montrent les zones cerclées sur le cliché 1. En effet, les analyses EDX (Figure 19) démontrent la présence simultanée de Pt et de Ce dans ces zones.

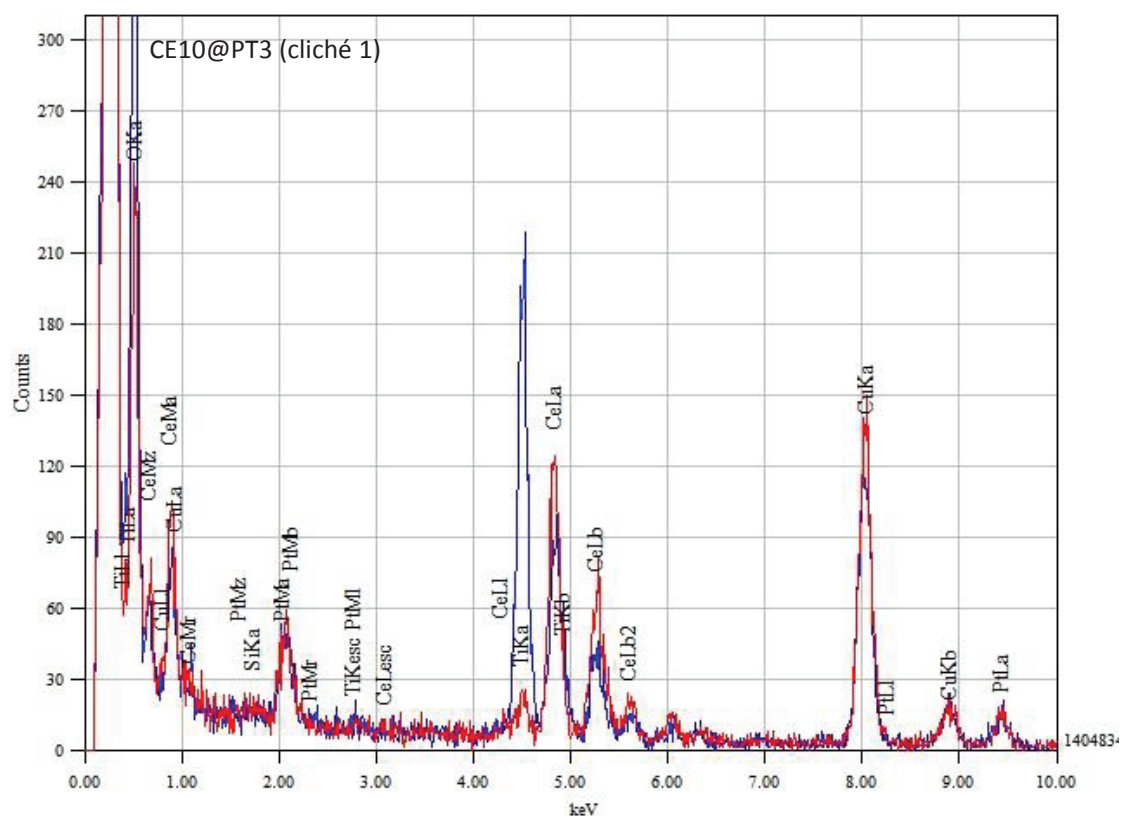


Figure 19 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par des cercles rouge et bleu sur le cliché 1 du composite CE10@PT3

Mais la majorité des particules de Pt semblent éloignées du Ce comme le montrent les clichés de la Figure 20.

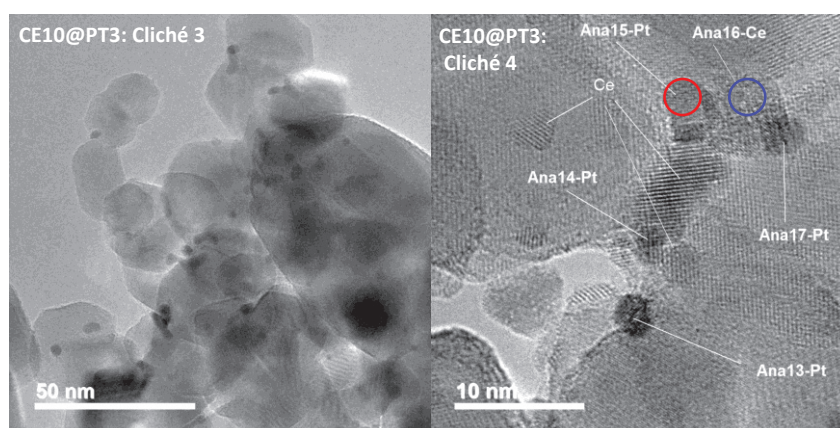


Figure 20 : Clichés de MET représentatifs des particules de Pt déposées en surface de TiO₂ pour le composite CE10@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Les spectres EDX de la Figure 21 font état de cet éloignement.

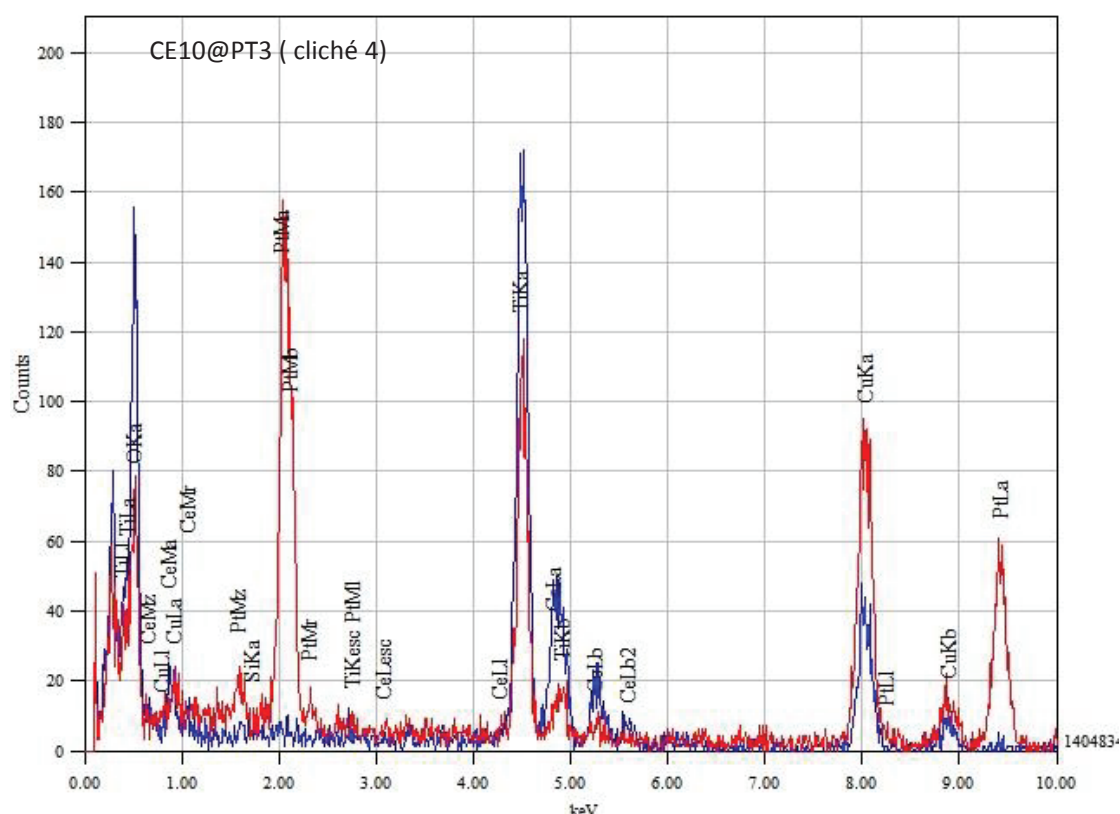


Figure 21 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par des cercles rouge et bleu sur le cliché 4 du composite CE10@PT3

En effet, le spectre EDX est la signature de Pt seul déposé sur TiO_2 . Alors que, le spectre bleu est lui représentatif de la présence de cérium uniquement sur TiO_2 dans la zone analysée. Ce n'est donc que très rarement qu'un rapprochement du Pt et du Ce a pu être révélé pour le matériau CE10@PT2. Néanmoins, c'est le seul composite qui présente cette caractéristique. D'après les analyses MET-EDX, il semblerait que la stratégie de synthèse par condensation photoassistée n'ait pas fonctionné comme prévu quant au recouvrement sélectif des particules de Pt par Ce_2O_3 . En effet, Aucun recouvrement du platine par une couche à base de Ce n'a été détectée pour les cinq composites CEx@PTy que ce soit par imagerie haute résolution ou par analyse EDX. Ceci peut s'expliquer par une compétition d'adsorption des ions Ce entre TiO_2 et Pt. En effet, TiO_2 P25 ayant un PZC d'environ 6⁷, sa surface est chargée négativement. Les ions Ce^{3+} peuvent donc être attirés sur la surface de TiO_2 si la densité électronique au niveau des particules de Pt n'est pas suffisante. Il semblerait donc que compte tenu de la lampe, la concentration en poudre Pt/ TiO_2 (5g/L) dans le réacteur lors de la synthèse soit trop importante pour conduire à une densité électronique suffisante. De plus, il avait été remarqué par dosage FX que la teneur en Ce désirée n'était pas atteinte. La microscopie semble

confirmer l'hypothèse de la perte d'une partie du Ce lors de l'étape de lavage/centrifugation, les cristaux de Ce étant environ 7 fois plus petits que les cristaux de TiO_2 .

Par endroit, un rapprochement du Pt et du Ce a été constaté dans le composite $\text{Ce}_{10}@\text{PT}_3$. De prime abord, ce composite semble être le candidat le moins mauvais pour les tests de réduction photocatalytique de CO_2 . Néanmoins, la nature des cristaux à base de Ce n'est toujours pas connue. Il est donc nécessaire de caractériser ces composites grâce à d'autres techniques d'analyses. Avant cela, les analyses MET-EDX correspondant aux différents composites à base d'indium, $\text{IN}_x@\text{PT}_y$ ($y \neq 0$) vont être présentées dans la suite du document.

2 Observation du composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Les différents lots $\text{IN}_x@\text{PT}_y$ avec $y \neq 0$ ont été analysés par microscopie électronique en transmission couplée EDX afin d'attester d'un recouvrement sélectif des particules de Pt par une couche à base d'indium. En raison de l'absence de recouvrement dû à une faible densité électronique des particules de Pt observée dans le cas du Ce, un réacteur de 2 L a été utilisé pour tenter de palier à ce problème pour les préparations à base d'indium.

En règle générale, des particules arrondies, à la fois composé de Pt et d'In, apparaissent en sombre sur tous les clichés des différents échantillons. Ces dernières sont nombreuses et réparties de manière homogène sur le support. Néanmoins, au niveau de certaines zones, un phénomène de coalescence a été observé. Les particules pour ces cinq matériaux ont des tailles comprises entre 1,5 et 6 nm. Contrairement au matériau $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, aucun cristal à base d'indium n'a été observé.

Des différences vis-à-vis de la présence d'indium aux côtés du platine ont tout de même été observées en fonction du composite analysé. La suite du document va permettre de préciser ces différences.

Dans un premier temps, le matériau $\text{IN}_{2.5}@\text{PT}_2$ a été analysé par MET-EDX. Deux clichés représentatifs de cet échantillon ont été choisis, ils sont présentés sur la Figure 22.

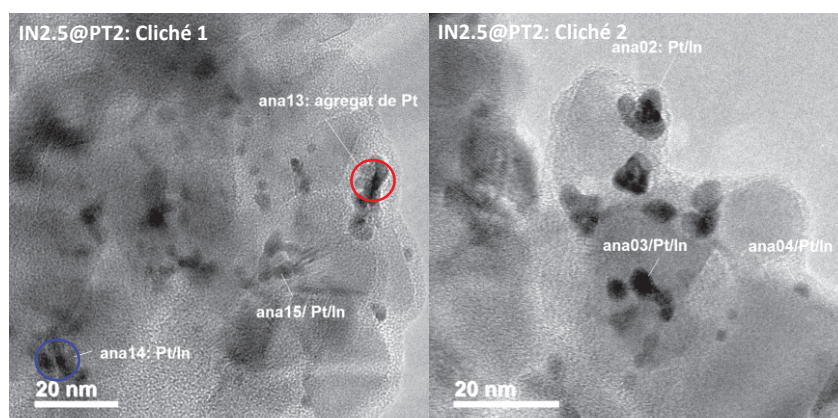


Figure 22 : Clichés de MET représentatifs du composites IN2.5@PT2 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Sur le cliché 1, des agrégats de Pt ainsi que des particules Pt/In ont été identifiés. Les spectres des analyses EDX réalisées sur les deux zones cerclées sur ce cliché sont rapportés sur la Figure 23.

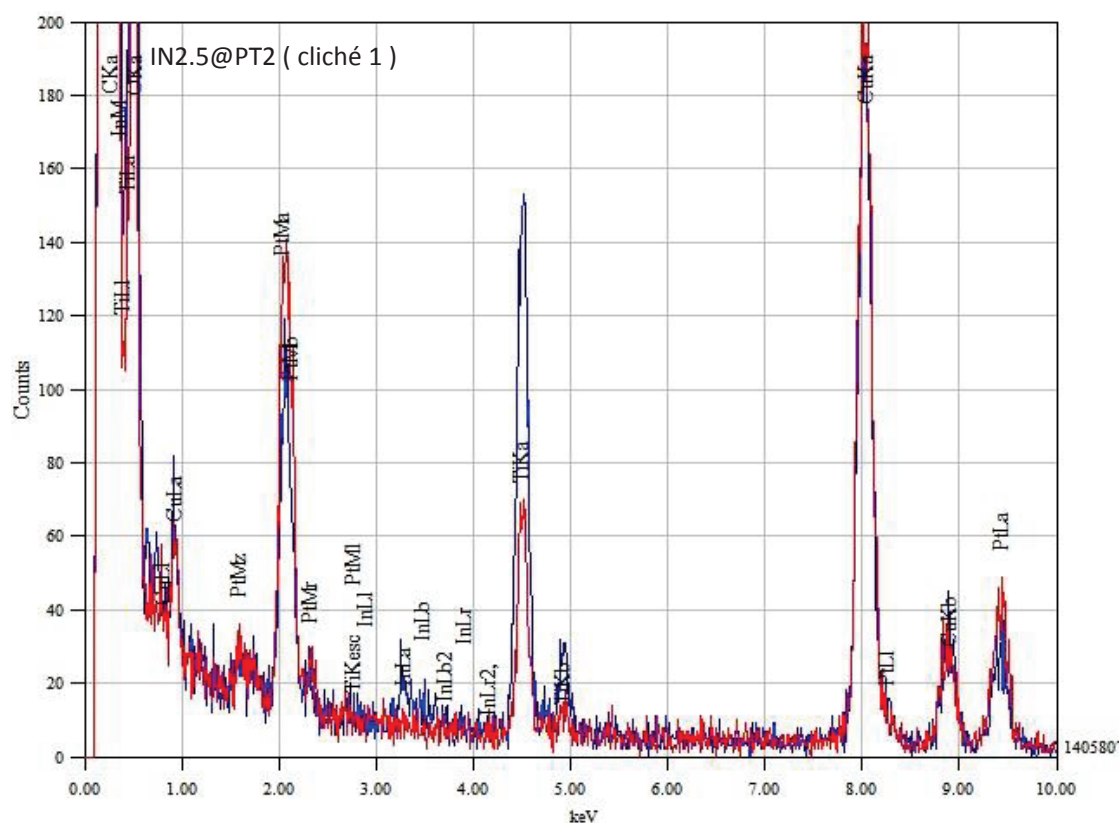


Figure 23 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par des cercles rouge et bleu sur le cliché 1 du composite IN2.5@PT2

Le spectre rouge correspond à l'analyse EDX de l'amas de platine du cliché 1. Les raies caractéristiques du Pt sont identifiées. Par contre, aucune raie signature de l'indium n'a été identifiée. Ce fait reste néanmoins très rare pour cet échantillon. En effet, la majeure partie

des particules (environ 95%) ayant été analysées par EDX sont composées de Pt et d'In. Le spectre bleu de la Figure 23 est considéré comme représentatif de ce type d'analyse. En effet, en plus des raies caractéristiques du Pt, les raies $L\alpha$ et $L\beta$, certes peu intenses, semblent identifiées.

Une contamination importante au carbone sous le faisceau d'électrons a été observée pour cet échantillon. Cette contamination, uniquement due à l'appareillage, a néanmoins empêché l'étude des particules Pt/In en imagerie haute résolution.

Quatre clichés, présentés sur la Figure 24, ont été choisis pour représenter le composite IN2.5@PT3.

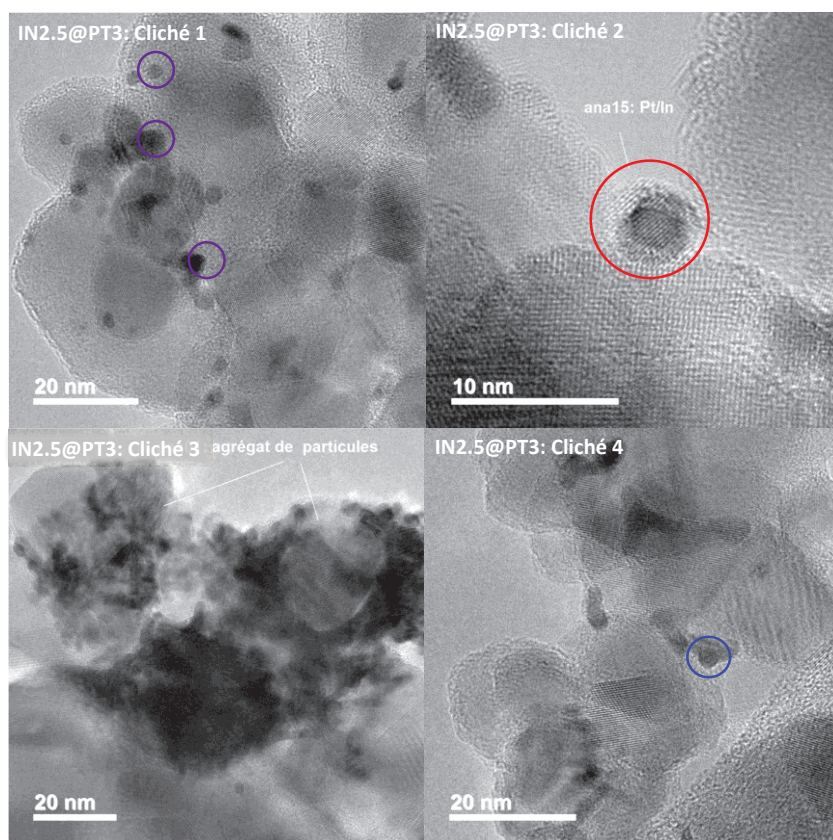


Figure 24 : Clichés de MET représentatifs du composites IN2.5@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Comme pour l'échantillon précédent, des agrégats de particules ont été observés. Ceux-ci semblent être de taille (jusqu'à 40 nm sur le cliché 3) plus importante et composés de Pt et d'In. De plus, sur le cliché une particule Pt/In est aperçue. Le cœur plus sombre de cette dernière, attribué à du platine, est entouré par une couche plus clair, potentiellement à base d'indium. Le spectre correspondant à l'analyse EDX effectuée sur cette particule est présenté sur la Figure 25, tout comme le spectre correspondant à la zone cerclée de bleu sur le cliché 4.

être observé par imagerie haute résolution en raison de la contamination au carbone lors de la mesure. Cette contamination est d'ailleurs identifiée autour des cristaux de TiO_2 sur le cliché 2.

La Figure 27 représente les spectres EDX obtenus lors de l'analyse des zones cerclées sur les clichés précédents.

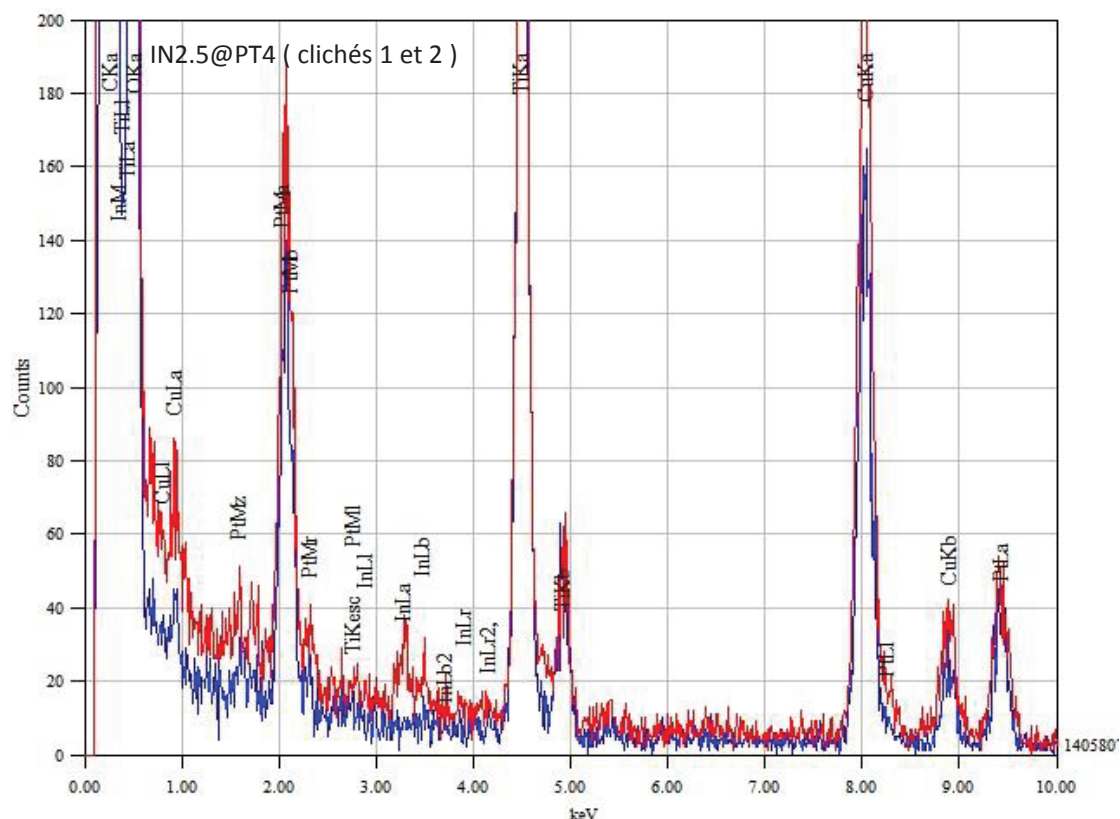


Figure 27 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par des cercles rouge et bleu sur les clichés 1 et 2 du composite IN2.5@PT4

Le spectre rouge comporte uniquement la signature du Pt et du support TiO_2 correspondant à une minorité de particules. Par contre, le spectre bleu est représentatif des particules Pt/In présentes en majorité sur le matériau.

La présence d'indium à proximité du platine sur les trois matériaux précédent et l'observation du recouvrement d'une particule de Pt par une couche à base d'indium sur le cliché 2 de la Figure 24 laissent espérer une augmentation de ce recouvrement pour les matériaux à teneurs plus importante en In (IN5@PT3 et IN10@PT3)

La Figure 28 montre deux clichés du matériau IN5@PT3.

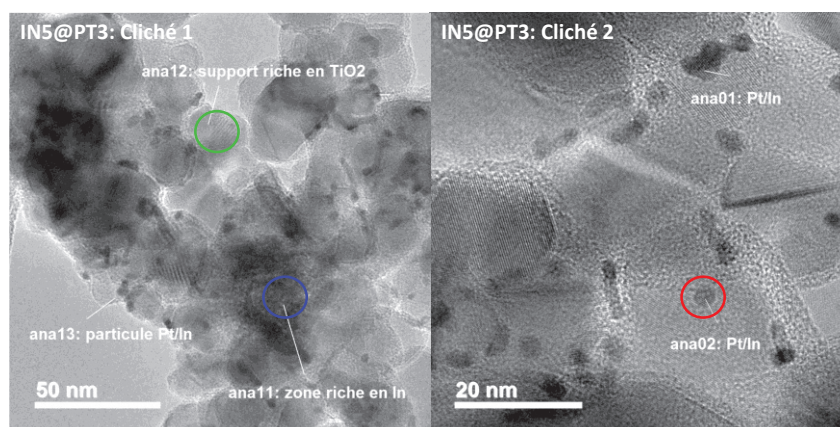


Figure 28 : Clichés de MET représentatifs du composite IN5@PT3 (les cercles de couleur correspondent aux zones analysées en EDX)

Toutes les particules sombres analysées sont composées de platine et d'indium. Il semblerait donc que toutes les particules de Pt observées soit en contact intime avec une couche à base d'indium. De plus, des zones amorphes riches en In et plus sombres que le support TiO_2 (cliché 1) ont été repérées sur ce composite. Les spectres EDX présentés sur la Figure 29 font état de ces différences.

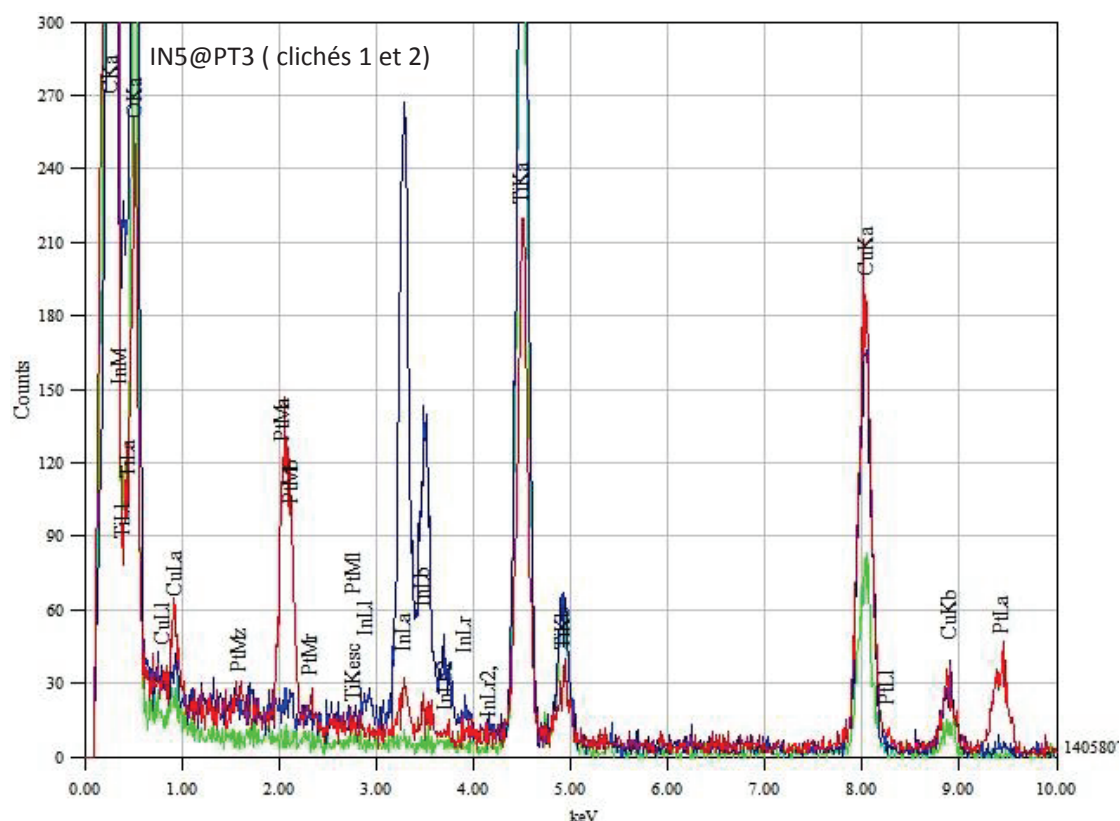


Figure 29 : Analyses EDX correspondants aux zones indiquées par des cercles rouge, bleu et vert sur les clichés 1 et 2 du composite IN5@PT3

Le spectre vert est caractéristique du support TiO_2 seul. D'après le spectre rouge, la particule analysée dans la zone cerclée en rouge est composée à la fois d'indium et de platine. Par contre, la zone cerclée de bleu, de par la présence des raies L de In sur le spectre, correspond à un amas amorphe de particules composées uniquement d'indium. Il semblerait qu'une quantité d'indium égale à environ 4 pds% soit déjà suffisante pour recouvrir toutes les particules de Pt d'un matériau chargé avec 2,6 pds% de Pt. Les rares zones uniquement riches en indium observées laissent déjà présager un léger excès d'indium.

Enfin, le composite IN10@PT3 a été étudié par MET-EDX. Les clichés choisis pour le représenter sont regroupés sur la Figure 30.

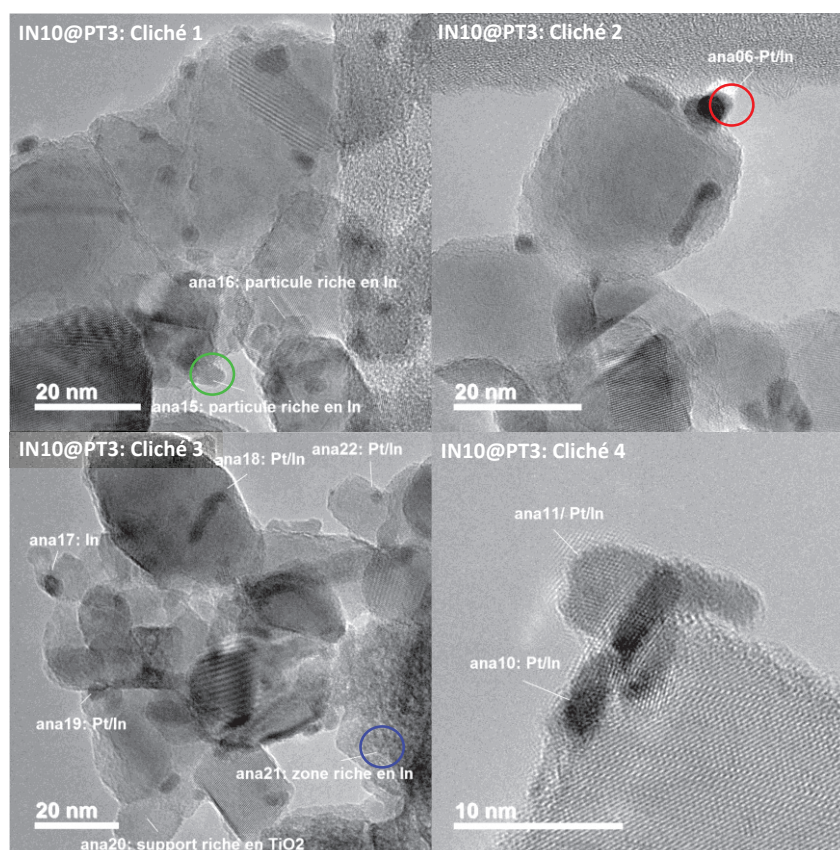
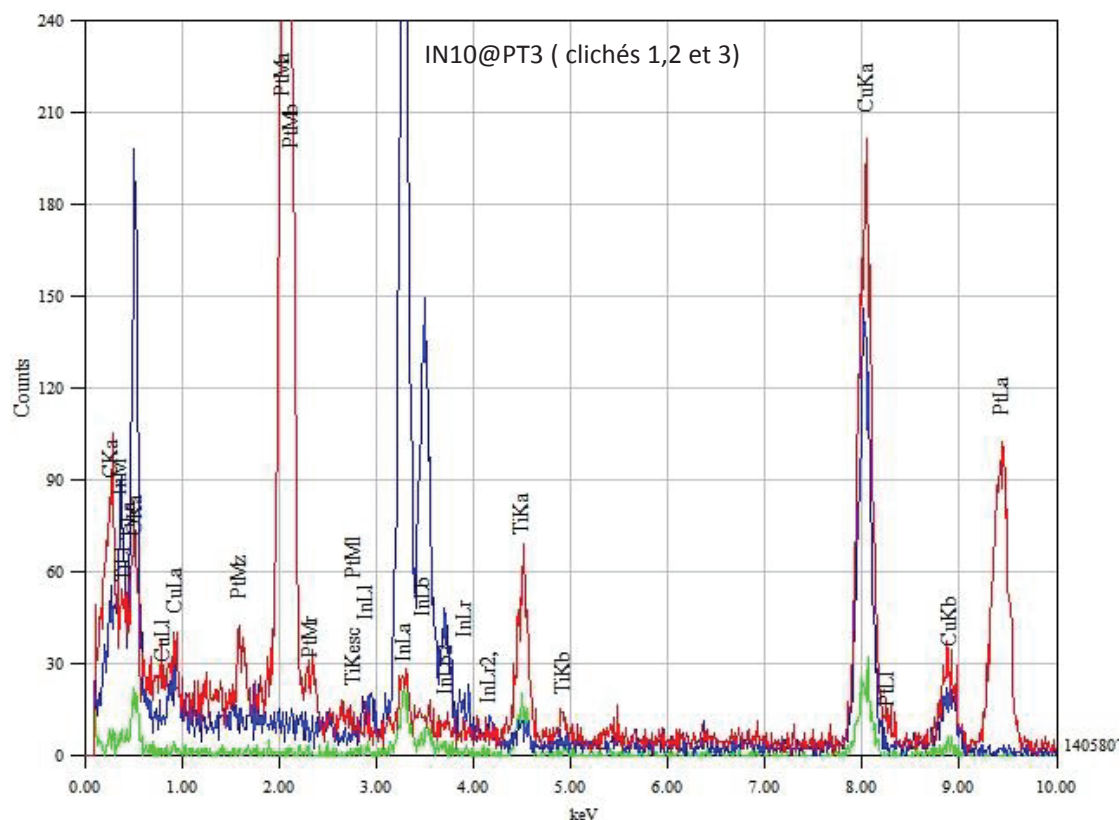


Figure 30 : Clichés de MET représentatifs du composites IN10@PT3 (les traits blancs correspondent aux zones analysées en EDX)

Pour cet échantillon, la majorité des particules analysées est composée d'un mélange Pt/In comme le montrent les clichés 2 et 4. Sur le cliché 2, une particule de Pt sombre est recouverte par une couche à base d'In plus clair. Quelques particules, isolées (cliché 1) ou dans des amas (cliché 3), ne contiennent que l'élément indium. Les spectres EDX obtenus pour les zones cerclées sur les clichés confirment ces observations et sont présentés sur la Figure 31.



Le spectre vert, correspondant à l'analyse EDX d'une particule isolée sur le cliché 1, montre que cette dernière est uniquement composée d'indium. La zone cerclée de bleu est elle aussi composée uniquement d'indium mais en quantité plus importante comme le montre l'intensité élevée des deux raies L caractéristiques de l'élément indium sur le spectre bleu. Enfin, un mélange Pt/In est identifié grâce aux signatures des deux éléments sur le spectre rouge. Un léger excès d'indium avait déjà été identifié pour le composite IN5@PT3. Comme attendu, cet excès paraît plus important pour le matériau IN10@PT3.

D'après les analyses MET-EDS, il semblerait que la stratégie de synthèse par condensation photoassistée ait fonctionné quant au recouvrement sélectif des particules de Pt par In_2O_3 . Ceci confirme potentiellement l'hypothèse d'une densité électronique des particules de Pt à une concentration de 5g/L de Pt/ TiO_2 dans le cas des préparations à base de Ce. En effet, en divisant cette concentration par deux pour les préparations à base d'indium, il semblerait que la densité électronique soit suffisante. Un contact intime entre le Pt et l'In a été constaté pour les cinq composites. Pour IN2.5@PT3 et IN10@PT3 , un recouvrement du platine par une couche à base d'indium a même été photographié. L'échantillon le plus chargé en Pt présente néanmoins quelques particules composées uniquement de Pt. Un excès d'indium apparaît à partir d'une teneur en In de 4 pds%. En effet, des zones uniquement composées d'In ont été repérées pour les composites IN5@PT3 et IN10@PT3 .

Comme pour le matériau $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$, il est primordial de procéder à la suite des caractérisations afin de connaître la nature de cette couche à base d'In.

De plus, une différence de comportement a été observée pour les deux oxydes SC2. En effet, la procédure de condensation photoassistée mise en place semble avoir fonctionné pour le composite $\text{In}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$. Malheureusement, celle-ci n'a pas porté ses fruits pour le matériau $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$ en raison d'une densité électronique trop faible sur les particules de Pt. La suite des caractérisations concerne l'identification de la nature des particules précipitées.

III Nature de la phase SC2

La nature de la phase SC2 doit maintenant être identifiée pour les composites $\text{In}_2\text{O}_3\text{@PT/TiO}_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$. Dans le cas de l'indium, ces analyses permettront de finaliser la validation de la procédure de synthèse spécifiquement mis en place pour ce matériau. Quant au composite à base de Ce, bien qu'il ne corresponde pas au cahier des charges en terme de recouvrement du platine, l'identification des nanoparticules semble néanmoins nécessaire à la compréhension du système.

Pour ce faire, des analyses en diffraction des rayons X et en spectroscopie de photoélectrons X ont été exécutées. Ces deux techniques ont été couplées pour des raisons de sensibilité des appareils de mesures.

1 Diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse n'ayant pas donné de résultats satisfaisants en terme de sensibilité pour l'analyse du composite Cu₂O@Pt/TiO₂. Dans le cas présent, ces analyses ont permis une identification des phases cristallographiques en présence pour certains lots. Le principe et l'appareillage sont donc présentés dans ce dernier chapitre.

1.1 Principe et appareillage utilisée

La diffraction des rayons X est la technique la plus communément pour caractériser les matériaux cristallisés. Le phénomène de diffraction sera observé si et seulement si la loi de Bragg est respectée. L'équation définissant cette loi est la suivante :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda$$

La distance interréticulaire est mentionnée par le terme d_{hkl} . La longueur d'onde du rayonnement X, exprimée en nm, est représentée par λ . Enfin, n correspond à l'ordre de la diffraction. Quant au symbole θ , il représente l'angle (en °) entre le faisceau incident et la famille de plan (hkl). Les indices hkl, ou indices de Miller, représentent trois nombres entiers définissant une famille de plan (un plan et l'ensemble des plans parallèles à ce dernier) du réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X atteint une famille de plan, le phénomène de diffraction est observé si la différence de marche entre les rayons réfléchis sur les plans successifs est un multiple de la longueur d'onde.

Le diffractomètre et les conditions opératoires employées pour les analyses des différents composites à IFPEN sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions opératoires choisies pour les analyses DRX effectuées

Modèle	Configuration	Source X	Puissance de travail	Plage (°2θ)	Pas (°)	Temps (s)/pas	Durée d'acquisition (min)	Fentes	Monochromateur	Détecteur	Mode
PANalytica I X'Pert Pro	Réflexion (Bragg-Brentano)	Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)	35 mA x 35 KV	5 - 72	0,03	500	135	Variables	Arrière	X'célerator	Scanning 2,122°

Les diffractogrammes obtenus sont traités grâce au logiciel diffracEVA (Bruker).Celui-ci permet d'identifier les phases cristallines en présence à partir d'une base de données (ICSD) de fiches.

1.2 Résultats des analyses DRX

Dans un premier temps, les deux lots les moins concentrés en Ce/In et en Pt ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 32.

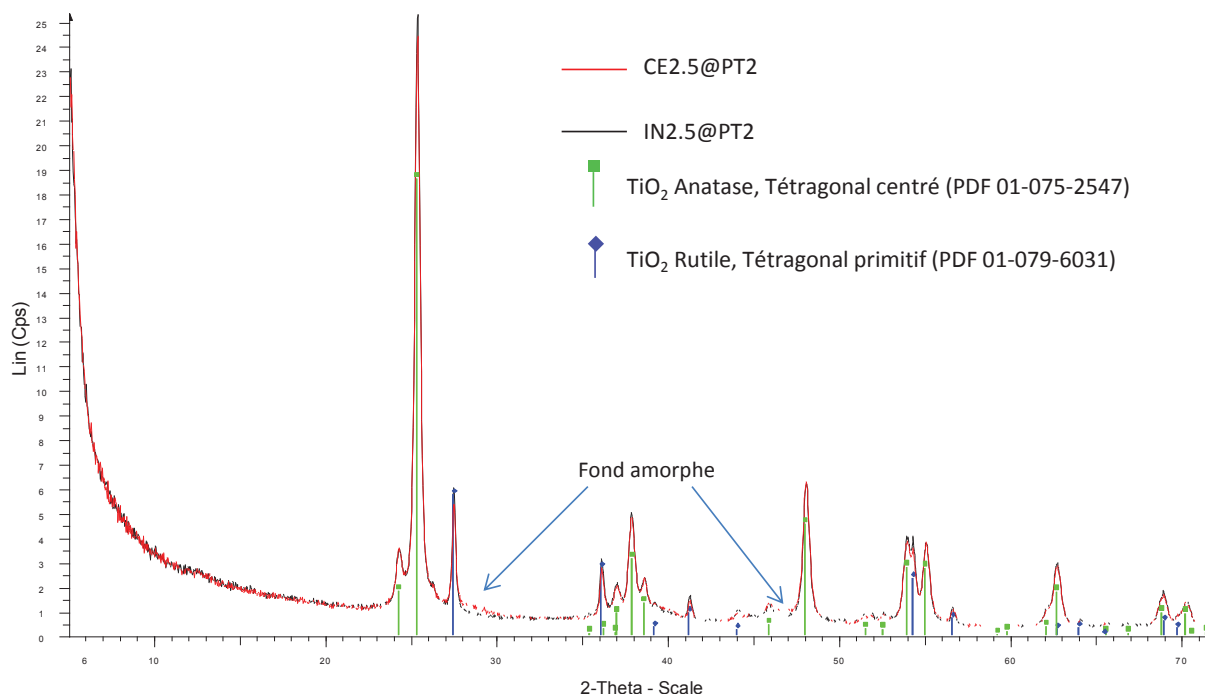


Figure 32 : Diffractogrammes obtenus pour les lots CE2.5@PT2 et IN2.5@PT2 associés aux fiches PDF des phases cristallographiques identifiées

Les deux diffractogrammes sont sensiblement identiques à l'exception d'un fond de matière amorphe observé pour l'échantillon CE2.5@PT2. Seules les phases cristallines du support TiO_2 (Anatase et Rutile) ont été détectées et identifiées.

Les composites les plus chargés en Ce/In ont alors été analysés afin d'identifier la nature du SC2. Le diffractogramme obtenu pour le lot CE10@PT3 est présenté sur la Figure 33.

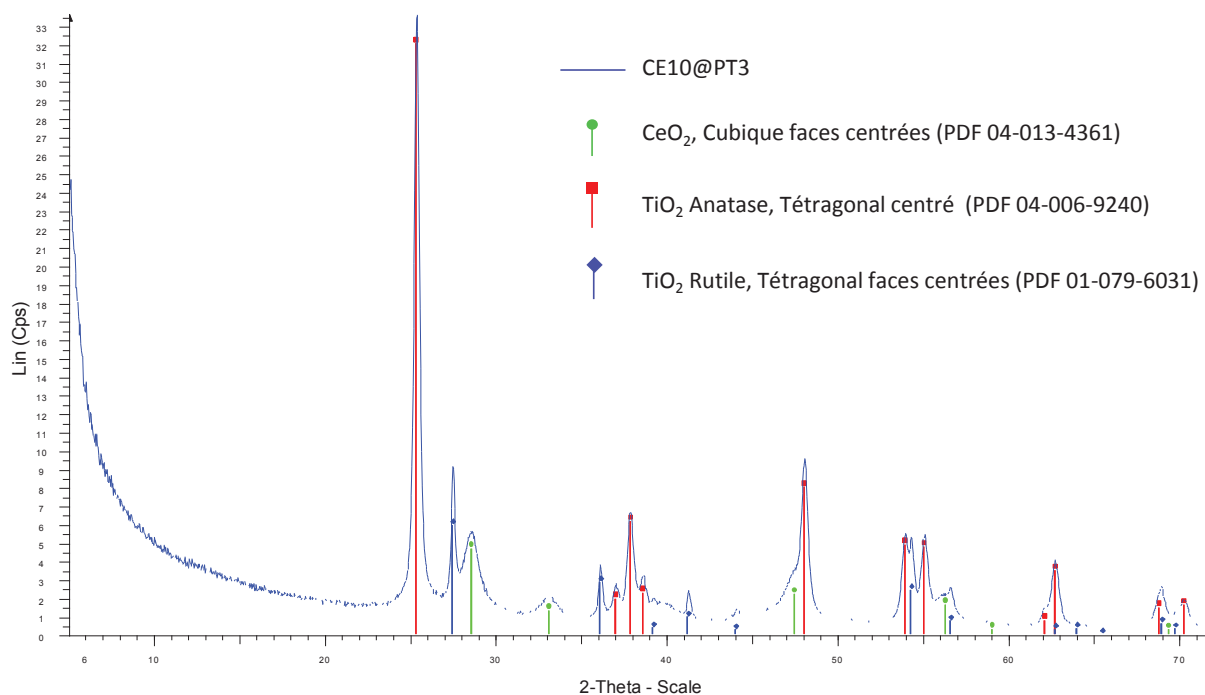


Figure 33 : Diffractogramme obtenu pour le lot CE10@PT3 associé aux fiches PDF des phases cristallographiques identifiées

Les phases cristallines du support TiO₂ sont encore une fois identifiées. De plus, l'oxyde de cérium CeO₂, possédant une structure cristallographique CFC, a clairement été identifié. Les pics de diffraction caractéristiques de ce composé semblent larges, ce qui peut présager que cet oxyde est déposé sous forme de nanoparticules. Ceci confirme l'hypothèse d'une différence de taille trop importante entre les cristaux de Ce et de TiO₂ conduisant à une perte d'une partie du Ce lors de l'étape de lavage/centrifugation. Le fond de matière amorphe observé précédemment sur le diffractogramme de la Figure 32 correspondait en fait aux deux raies les plus intenses (28,5 et 47,5 °2θ) de CeO₂. L'oxyde de cérium Ce₂O₃ n'a pas été identifié. CeO₂ étant la phase la plus stable à température ambiante et pression atmosphérique⁸, ces observations ne sont pas surprenantes. Néanmoins, il a été vu précédemment que la technique d'analyse souffrait d'un manque de sensibilité pour des échantillons chargé à 2% en Ce. Il est donc possible que le composite soit constitué d'un mélange des deux oxydes. Le composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂ devra donc être caractérisé par spectroscopie de photoélectrons X afin de confirmer ou non la présence unique de CeO₂ observée en diffraction des rayons X. Par soucis d'homogénéité, nous continuerons d'appeler ces composites : Ce₂O₃@Pt/TiO₂. Le composite IN10@PT3 a lui aussi été analysé en DRX, le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 34.

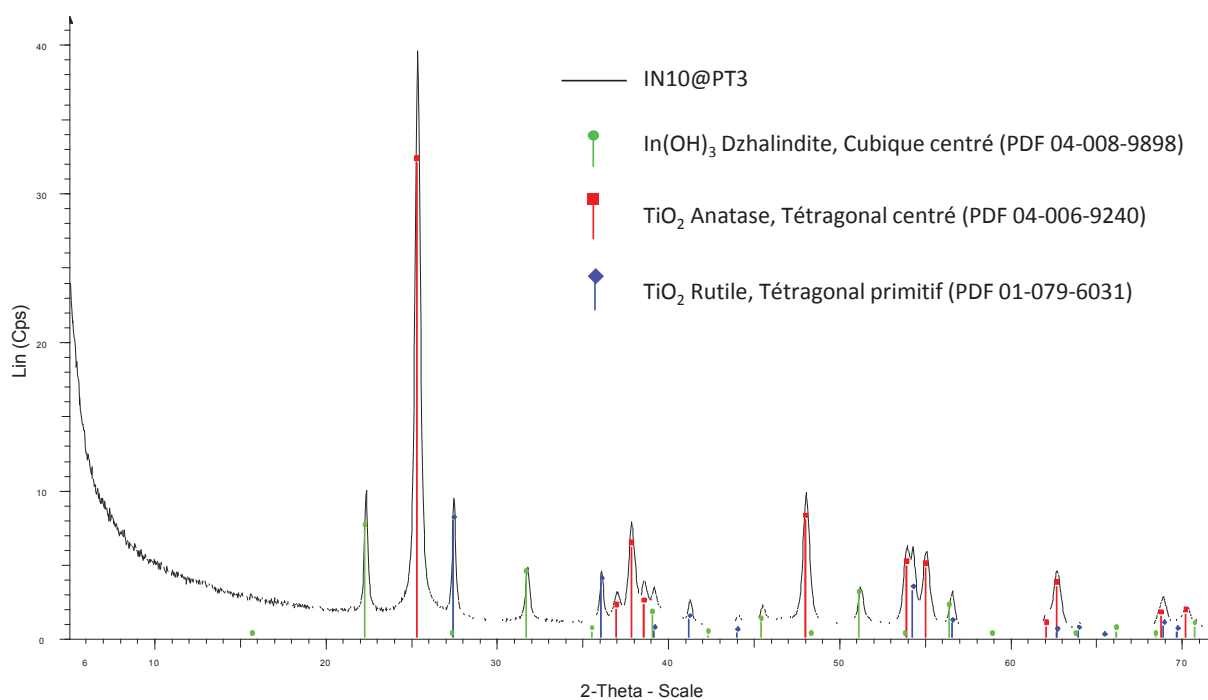


Figure 34 : Diffractogramme obtenu pour le lot IN10@PT3 associé aux fiches PDF des phases cristallographiques identifiées

Comme attendu les phases cristallines du support TiO₂ sont clairement identifiées. De plus, les pics caractéristiques de l'hydroxyde d'indium In(OH)₃, possédant une structure cristallographique cubique centré, sont nettement identifiées sur le diffractogramme.

Lors de l'élaboration de la stratégie de synthèse par condensation photoassistée un post-traitement était potentiellement envisagé. Le composite IN10@PT3 a donc été calciné sous N₂ à 350°C pendant 4 h (montée en température : 2°C/min) afin d'obtenir l'oxyde d'indium. Ce matériau calciné a lui aussi été analysé en DRX, le diffractogramme correspondant est présenté sur la Figure 35.

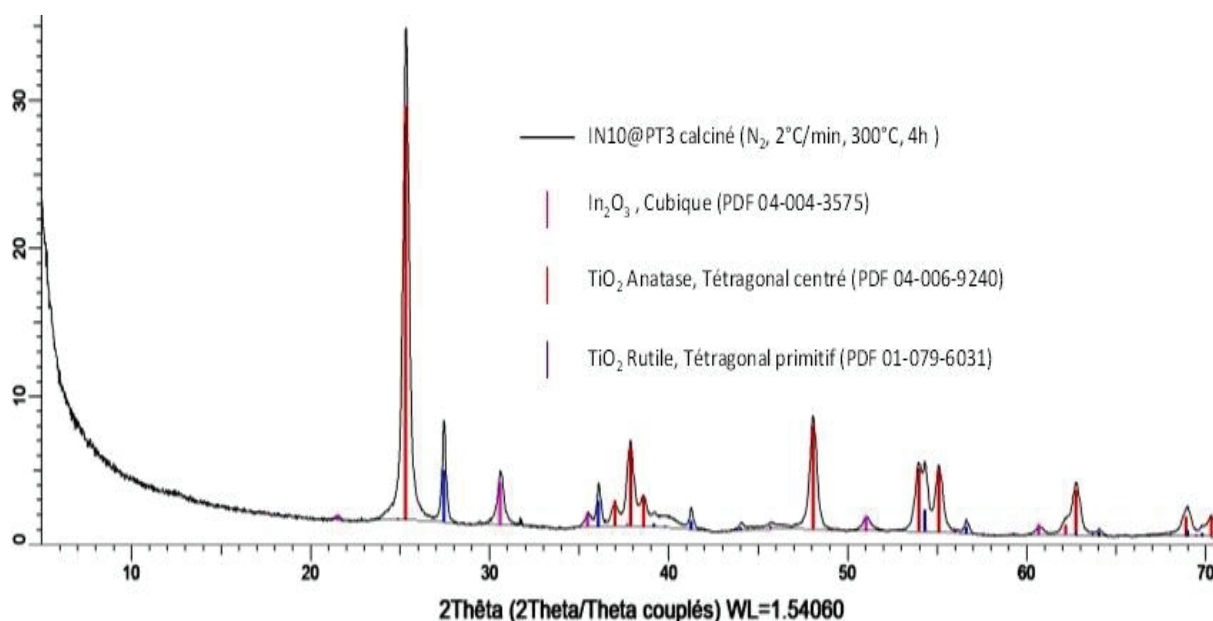


Figure 35 : Diffractogramme obtenu pour le lot IN10@PT3 calciné associé aux fiches PDF des phases cristallographiques identifiées

D'après ce diffractogramme, le post-traitement effectué sur le matériau IN10@PT3 a permis de transformer In(OH)₃ en oxyde d'indium désiré In₂O₃. En effet, les pics caractéristiques d'In₂O₃, possédant une structure cristallographique cubique, sont clairement identifiés sur le diffractogramme. Les deux diffractogrammes précédents, superposés sur la Figure 36, montrent la nécessité du post-traitement de type calcination pour l'obtention du composite In₂O₃@Pt/TiO₂.

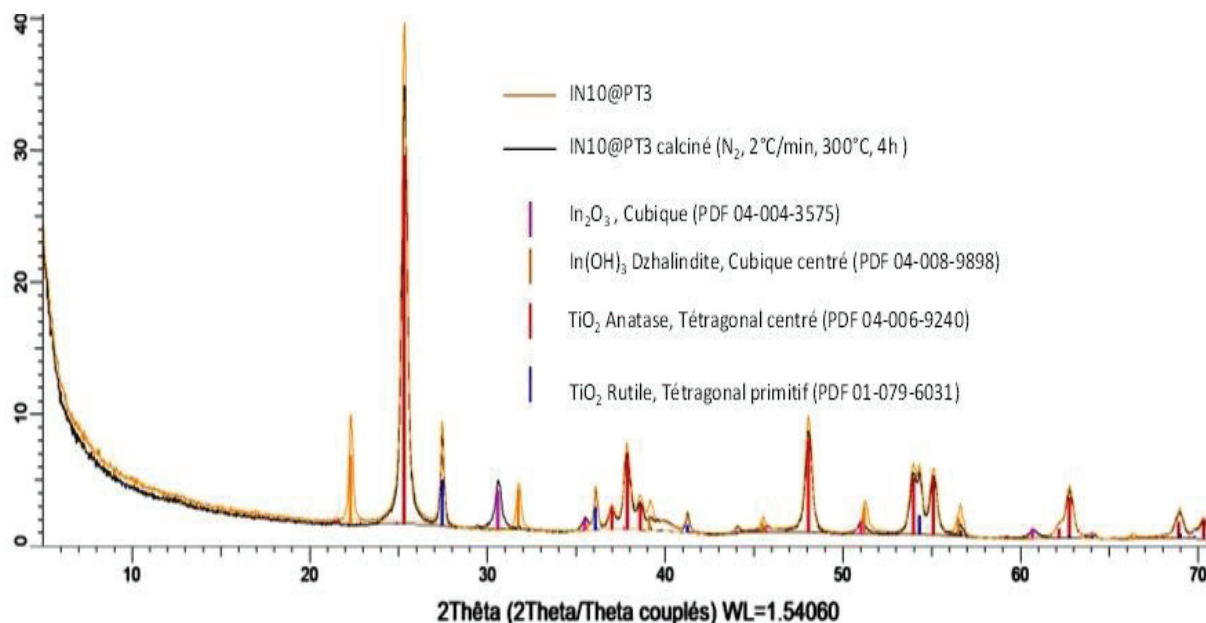


Figure 36 : Comparaison des diffractogramme obtenu pour IN10@PT3 brut et IN10@PT3 calciné, associé aux fiches PDF des phases cristallographiques identifiées

En effet, les pics caractéristiques des composés In_2O_3 et $\text{In}(\text{OH})_3$ se distinguent nettement les uns des autres. Néanmoins, les pics correspondants à In_2O_3 sont généralement peu intenses malgré la forte teneur en indium élémentaire. Il est donc probable que cette phase soit tout de même présente dans le composite brut (avant post-traitement) sans être clairement identifiées en raison d'une faible sensibilité de l'appareillage. Les composites les moins chargés en indium seront donc analysés par XPS, technique plus sensible.

1.3 Conclusions des analyses DRX

Les analyses par diffraction des rayons X ont mis en avant plusieurs informations. D'après le diffractogramme obtenu, le SC2 contenu dans le lot CE10@PT3 est uniquement composé de CeO_2 . Néanmoins, il semblerait que la sensibilité de la technique ne permette pas d'identifier une possible phase minoritaire de Ce_2O_3 . En effet, le diffractogramme du lot CE2.5@PT2, contenant 4,5 fois moins de Ce élémentaire, comporte uniquement les pics de diffraction caractéristiques du support TiO_2 . Il est donc nécessaire d'analyser les différents lots de Ce_2O_3 @Pt/ TiO_2 par une technique d'analyse plus sensible, la spectroscopie de photoélectrons X a été choisie. En effet, la DRX analyse le volume total de l'échantillon contrairement à l'XPS qui permet de focaliser l'analyse sur l'extrême surface du matériau, c'est-à-dire là où la couche à base de Ce est déposée.

Le diffractogramme correspondant au composite IN10@PT3 fait état de la présence de l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$. Un post-traitement de type calcination a donc été appliqué à cet échantillon. La superposition des diffractogrammes du matériau brut et du matériau post-traité a permis de révéler la transformation de l'hydroxyde en oxyde In_2O_3 . Le post traitement semble donc nécessaire. Cependant, le problème de sensibilité de la mesure, déjà rencontré dans le cas des composites Ce_2O_3 @Pt/ TiO_2 , se pose à nouveau. En effet, une analyse de surface semble plus adaptée pour révéler la présence d'une phase minoritaire In_2O_3 .

2 Spectroscopie de photoélectrons X

Les échantillons ont été préparés selon les conditions imposées par l'instruction liée à l'analyse des échantillons conditionnés sous air, c'est-à-dire broyage fin dans un mortier, compactage sur de l'indium et mise en place sur le porte-échantillon par du double-face graphite conducteur. Dans le cas de l'échantillon avec indium, la poudre a été directement compactée sur le double-face graphite afin d'éviter une interférence de l'indium support avec l'indium échantillon.

Le protocole d'analyse particulier mis en place sur les échantillons avec cuivre a été appliqué pour ces échantillons afin d'avoir une analyse chimique pertinente non perturbée par une possible réduction sous faisceau à laquelle peut conduire parfois l'analyse XPS. Pour rappel, ce protocole imposait un premier scan rapide du cuivre (et/ou platine) et un scan identique en fin d'analyse (après l'analyse du survey et de l'ensemble des éléments sur un temps d'acquisition optimum à l'obtention du meilleur spectre) qui sera ainsi comparé au premier afin de vérifier la possible réduction de l'élément considéré. La calibration en position des spectres s'est faite sur le carbone de contamination à 284.6eV.

2.1 Résultats XPS de l'analyse de $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Seuls les lots CE2.5@PT2 et CE10@PT3 ont bénéficié d'analyses XPS. Ces même lots avaient été analysés en DRX ce qui va permettre la comparaison des deux techniques.

Les spectres obtenus sur le titane Ti 2p, présentés sur la Figure 37, sont tout à fait conformes, de par leur signature spectrale et l'énergie de liaison du pic principal Ti 2p_{3/2} autour de 458,3eV⁹, à du TiO₂ comme attendu et ce, pour l'ensemble de tous les échantillons analysés.

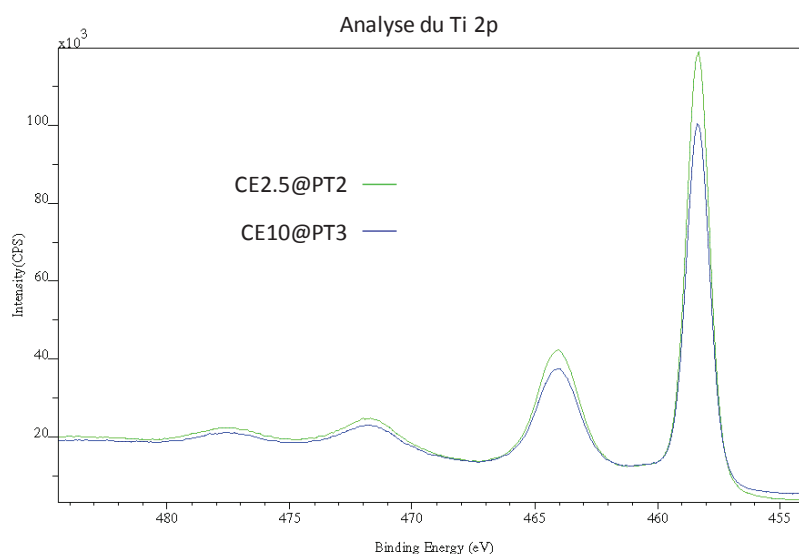


Figure 37 : Spectres du Ti 2p obtenus pour l'étude XPS du composite $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Dans les cas des catalyseurs de référence Pt/TiO₂ (lots pères Pt/TiO₂ : AA et AE) et des deux composites à base de cérium, l'analyse du platine s'est elle aussi révélée conforme à ce que l'on pouvait attendre, c'est-à-dire du platine à l'état zéro. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 38.

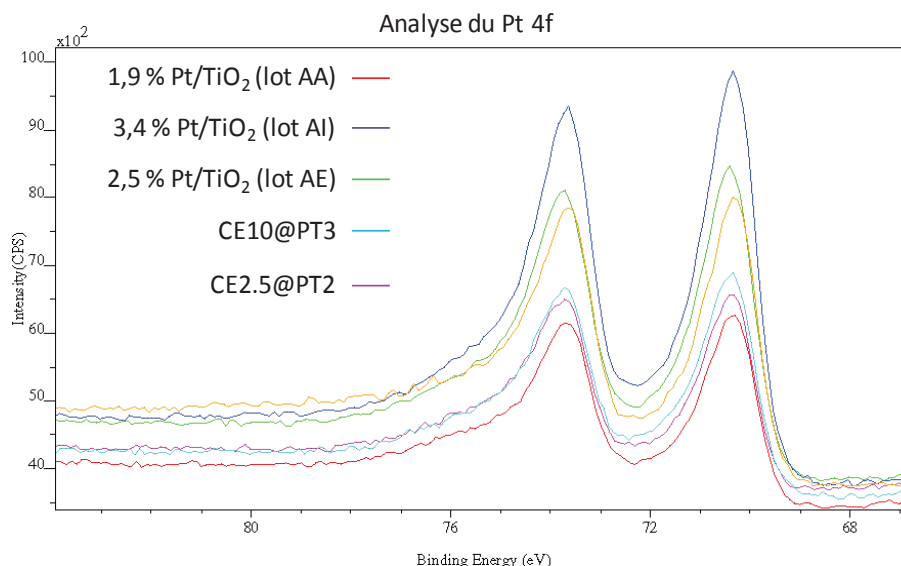


Figure 38 : Spectres du Pt 4f obtenus pour l'étude XPS du composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂

En effet, l'ensemble des spectres obtenus sur l'émission Pt 4f la plus intense fait apparaître un doublet simple avec une forte asymétrie tout à fait révélatrice selon nos données de référence à du platine réduit¹⁰. La position de la composante principale Pt 4f_{7/2} vers 70,4 eV renforce bien entendu cette interprétation et ne laisse que peu de doutes¹¹. L'analyse des spectres du platine n'a rien révélé de particulier, les spectres étant totalement semblables aux spectres des références. Aucun déplacement en énergie de liaison n'a été révélé et qui aurait pu (comme pour le composite Cu₂O@Pt/TiO₂) indiquer un rapprochement Pt-Ce. En effet, la microscopie a démontré que ce rapprochement ne semblait pas exister.

A noter que, pour le spectre du lot Pt/TiO₂ AE (en vert sur la Figure 38), cette composante est enregistrée vers 70,6 eV au lieu de 70,4 eV. Néanmoins, selon la résolution de l'appareillage et la norme ISO 15472/2010¹², cette différence de 0,2 eV n'est pas significative aux vues de la précision de l'appareillage, aucune interprétation particulière ne doit lui être donnée.

D'après le spectre de la Figure 39 (tiré de la base de donnée ThermoScientific XPS¹³), les spectres du cérium Ce 3d sont complexes avec de nombreux pic satellites. Dans le cas de la présence possible de cérium Ce⁴⁺ et de cérium Ce³⁺, toute interprétation d'un spectre issu de la superposition des deux spectres peut alors sembler compliquée.

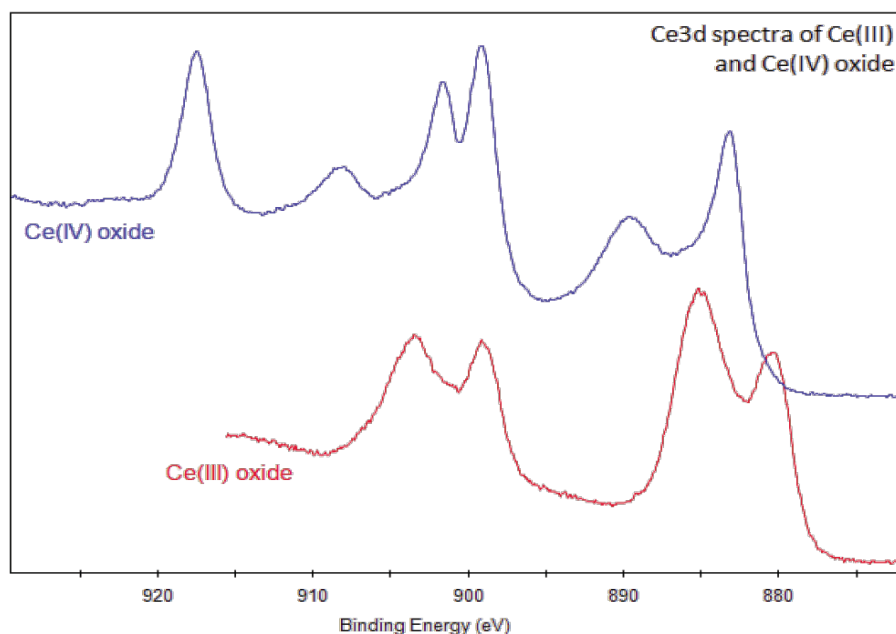


Figure 39 : Spectres XPS du Ce 3d pour les oxydes de Ce(III) et Ce(IV)¹³

En revanche, le spectre de l'oxyde de Ce(IV) fait apparaître une composante particulière vers 917eV qui n'est pas présente sur le spectre de l'oxyde de Ce(III)¹⁴.

La mesure de l'intensité de cette composante Ce 3d_{3/2} à 917eV et de son doublet Ce 3d_{5/2} à 899eV peut alors permettre de déterminer la proportion de l'oxyde Ce (IV) par rapport à l'oxyde Ce(III) ou une autre forme chimique présente. La procédure mise en place est schématisée sur la Figure 40.

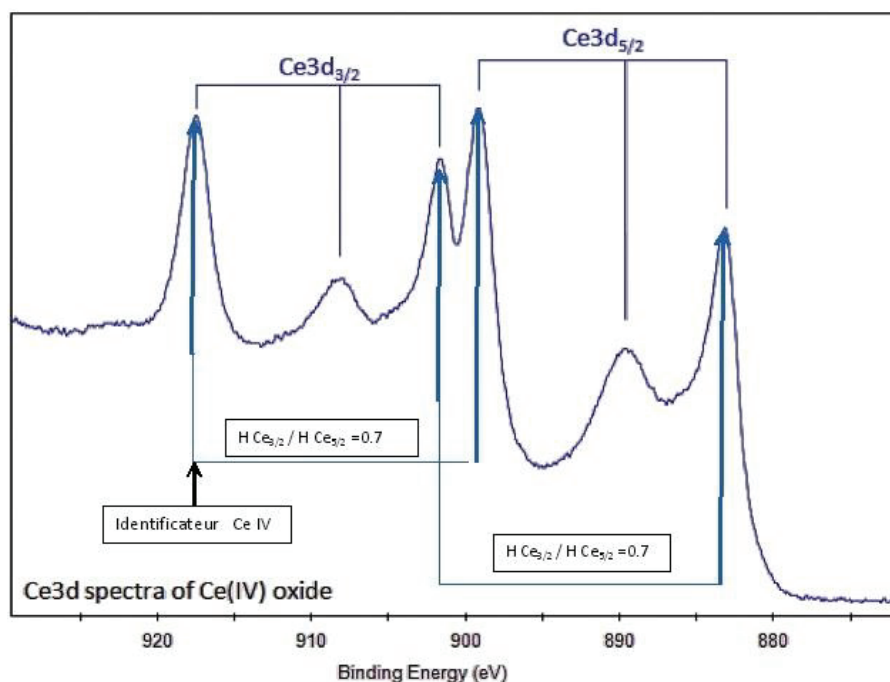


Figure 40 : Schéma de la procédure mise en place pour l'analyse XPS quantitative du Ce 3d

D'après la Figure 41, les spectres du Ce 3d des deux composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ne sont ni en accord avec une phase totale Ce(III) ni avec une phase totale Ce(IV).

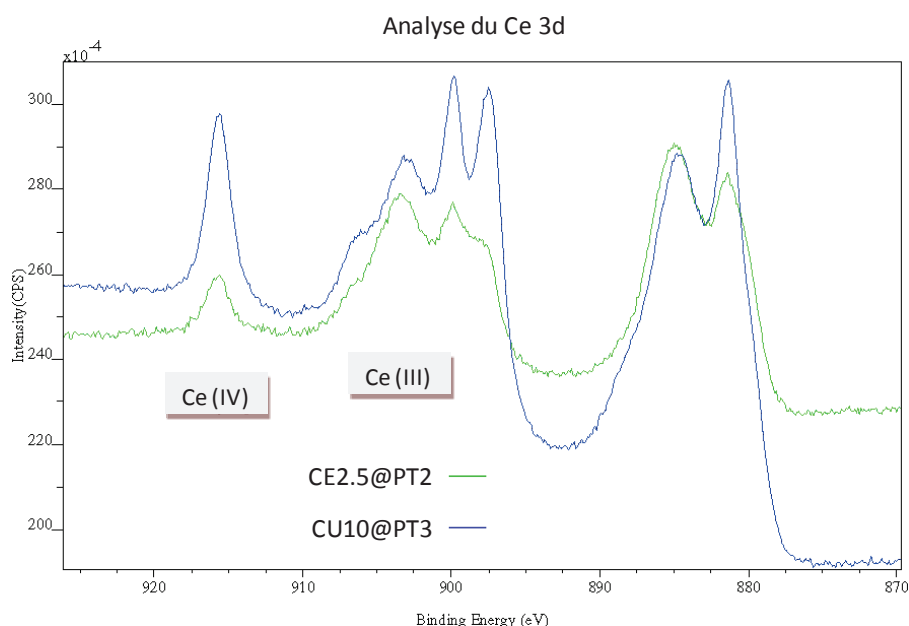


Figure 41 : Spectres XPS du Ce 3d obtenus pour les deux lots $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Plusieurs satellites particuliers de l'oxyde de Ce(III) et de l'oxyde de Ce (IV) coexistent en plus ou moins grande proportion selon le catalyseur analysé. Cette phase mixte, présente en extrême surface tout du moins, n'a que très peu évoluée sous le faisceau et s'est rapidement stabilisée. Les deux spectres ont donc pu être décomposés afin d'estimer la proportion de chacun des oxydes selon le protocole proposé plus haut. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Résultats de l'analyse XPS quantitative Ce (IV)/ Ce (III) pour $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Echantillon analysé	H Ce _{917 eV} / H Ce _{899 eV}	Proportion en Ce (IV) (%)	Proportion en Ce (III) (%)
CeO ₂ (référence pure)	0,70	100	0
CE2.5@PT2	0,47	67	33
CE10@PT3	0,58	81	19

L'oxyde de Ce (IV) est majoritairement présent en extrême surface, et d'autant plus présent que la teneur en cérium élémentaire augmente. Néanmoins, en tenant compte des teneurs exactes en Ce pour 100 g de catalyseur et en estimant que tout le Ce se trouve en surface, le nombre d'atomes de Ce(III) s'élève à $7,26 \cdot 10^{21}$ pour le composite CE10@PT3 et $3,53 \cdot 10^{21}$

pour CE2.5@PT2. Le composite CE10@PT2 contient donc 2 fois plus de Ce_2O_3 en sa surface que le composite CE2.5@PT2.

Bien qu'il ne corresponde pas totalement au cahier des charges qui impose un recouvrement des particules de Pt par Ce_2O_3 , le lot CE10@PT3 semble intéressant. En effet, une proximité du Pt et du Ce, bien que très rare, a été observée par analyse MET-EDX sur certains clichés.

Comme pour le composite $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$, le ratio Pt/Ti des composites $\text{Ce}_2\text{O}_3@Pt/\text{TiO}_2$ ont été calculés et comparés aux ratios Pt/Ti des lots pères Pt/TiO_2 afin d'identifier un potentiel recouvrement des particules de Pt. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Quantification XPS des éléments présents en surface des lots CEy@PTx (pds% sur une moyenne de deux prises d'essai et estimés avec une erreur relative de $\pm 10\%$)

$\text{Ce}_2\text{O}_3@1\%Pt/\text{TiO}_2$ Lot fils	Ti	Pt	Ce	C	O	Ce/Ti	Pt/Ti père	Pt/Ti fils
CE2.5@PT2	35,25	2,65	12,45	10,15	39,5	0,353	0,074	0,075
CE10@PT3	26,70	4,65	27,40	10,00	33,25	1,030	0,107	0,099

Le ratio Pt/Ti du lot CE2.5@PT2 est identique à celui calculé pour le lot père Pt/TiO_2 correspondant. Ce constat, en accord avec la microscopie, suggère un recouvrement nul des particules de Pt par le Ce. En revanche, ce ratio se trouve légèrement diminué pour le composite CE10@PT3 ($0,099 \pm 0,020$) par rapport au ratio Pt/Ti du lot Pt/TiO_2 correspondant ($0,107 \pm 0,021$). Ceci pourrait correspondre à un léger recouvrement du Pt par le Ce observé sur certains clichés de microscopie présentant des particules de Pt piégées dans des amas de cristaux à base de Ce. Néanmoins, il est difficile de conclure avec certitude quant au recouvrement, du fait de l'incertitude élevée (20%) dont souffrent ces ratios.

La technique d'analyse de surface qu'est l'XPS a permis de révéler la présence de Ce_2O_3 en mélange avec Ce_2O contrairement à la DRX moins sensible car analysant la totalité du volume de l'échantillon. Le composite le plus chargé en Ce comportant une teneur plus importante en Ce (III) est un candidat potentiel pour la réduction photocatalytique de CO_2 . En effet, des particules de Pt piégées dans des amas de $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ pourraient potentiellement initier le schéma en Z recherché. Pour des raisons de simplification des notations et d'homogénéité, la nomination du composite restera inchangée, soit $\text{Ce}_2\text{O}_3@Pt/\text{TiO}_2$.

2.2 Résultats XPS pour l'analyse de $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Le matériau In_2O_3 a lui aussi été caractérisé par spectroscopie de photoélectrons X afin d'attester de la présence d'une phase minoritaire de l'oxyde dans une phase majoritaire d'hydroxyde identifiée en DRX.

D'après la Figure 42, les spectres du Ti 2p obtenus pour les cinq échantillons sont identiques.

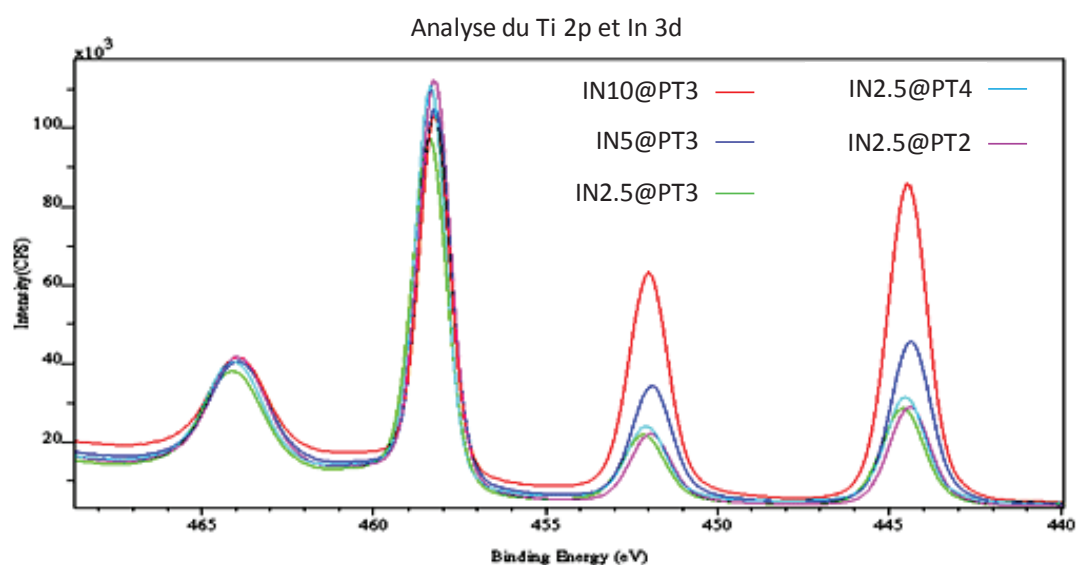


Figure 42 : Spectres du Ti 2p et In 3d obtenus pour l'étude XPS du composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

L'énergie de liaison du pic principal Ti 2p_{3/2} est mesurée à 458,3 eV, ce qui est caractéristique de l'oxyde de Titane TiO_2 ⁹.

D'après la Figure 43, les spectres du Pt 4f sont identiques pour les cinq composites $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. L'ensemble des spectres présente un doublet avec une forte asymétrie des pics, caractéristique du platine à l'état réduit (Pt^0)¹⁰. Ceci est confirmé par la position du pic principal Pt 4f_{7/2} vers 70,4 eV¹¹.

A noter qu'une différence de 0,2 eV n'est pas significative aux vues de la précision de l'appareillage¹², aucune interprétation particulière ne doit lui être donnée.

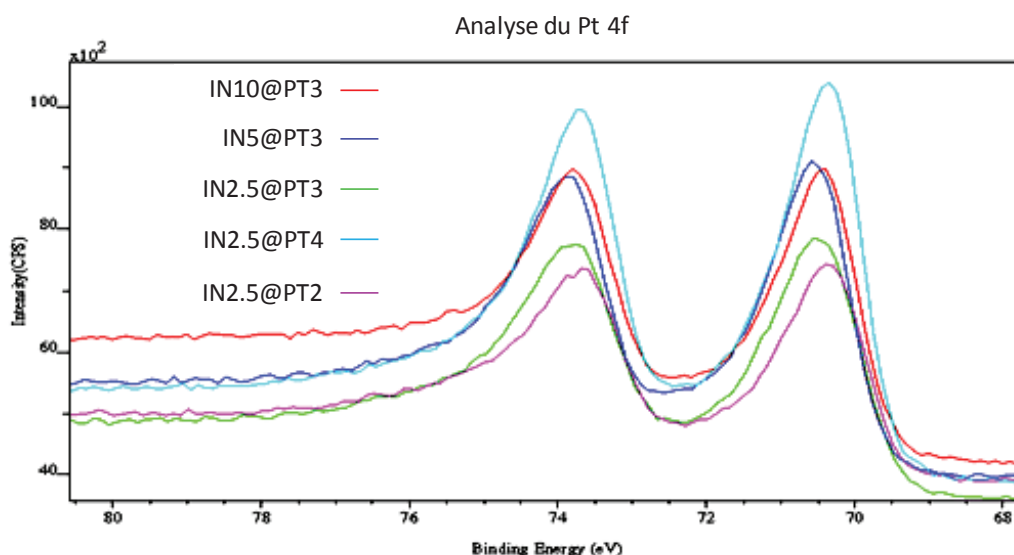


Figure 43 : Spectres du Pt 4f obtenus pour l'étude XPS du composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Aucun déplacement en énergie de liaison n'a été révélé et qui aurait pu (comme pour le composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$) indiquer un rapprochement Pt-In. Cependant, les analyses MET-EDS laissaient deviner cette proximité. La suite de l'étude XPS, et notamment le suivi du ratio Pt/Ti, nous permettra peut-être d'attester de ce contact.

Les spectres de l'indium In 3d, présentés sur la Figure 42, sont relativement simples et ne font apparaître qu'un seul doublet avec une composante principale In $3d_{5/2}$ autour de 444,5 eV de type In_2O_3 selon la littérature^{15,16}. Cependant, d'après la Figure 44, les positions de cette composante répertoriées pour In_2O_3 et $\text{In}(\text{OH})_3$ sont relativement resserrées autour de cette valeur.

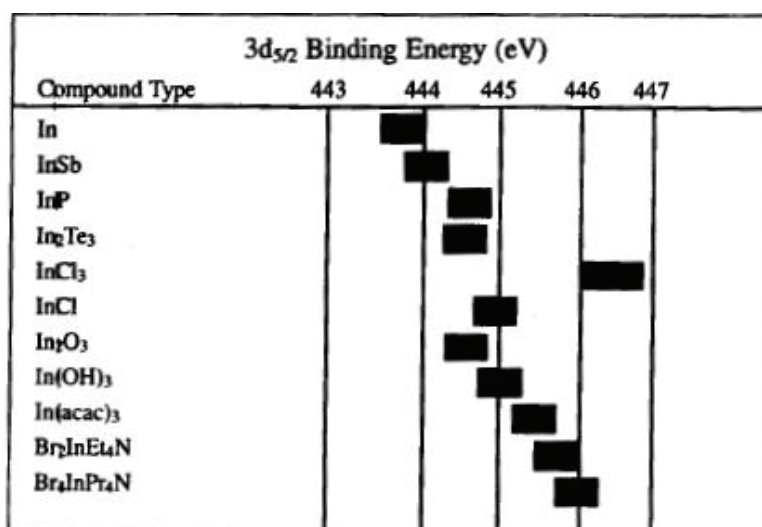


Figure 44 : Positions du pic principal In $3d_{5/2}$ répertoriées dans la littérature pour différents composés à base d'indium¹⁷

En effet, les plages correspondant à l'oxyde et à l'hydroxyde se chevauchent sur la figure précédente. Comme lors de l'étude du cuivre (Chapitre 3), l'analyse du spectre Auger a été préférable, les déplacements en énergie de liaison étant alors beaucoup plus importants selon l'état chimique¹⁸. Les spectres Auger obtenus pour les cinq échantillons sont présentés sur la Figure 45.

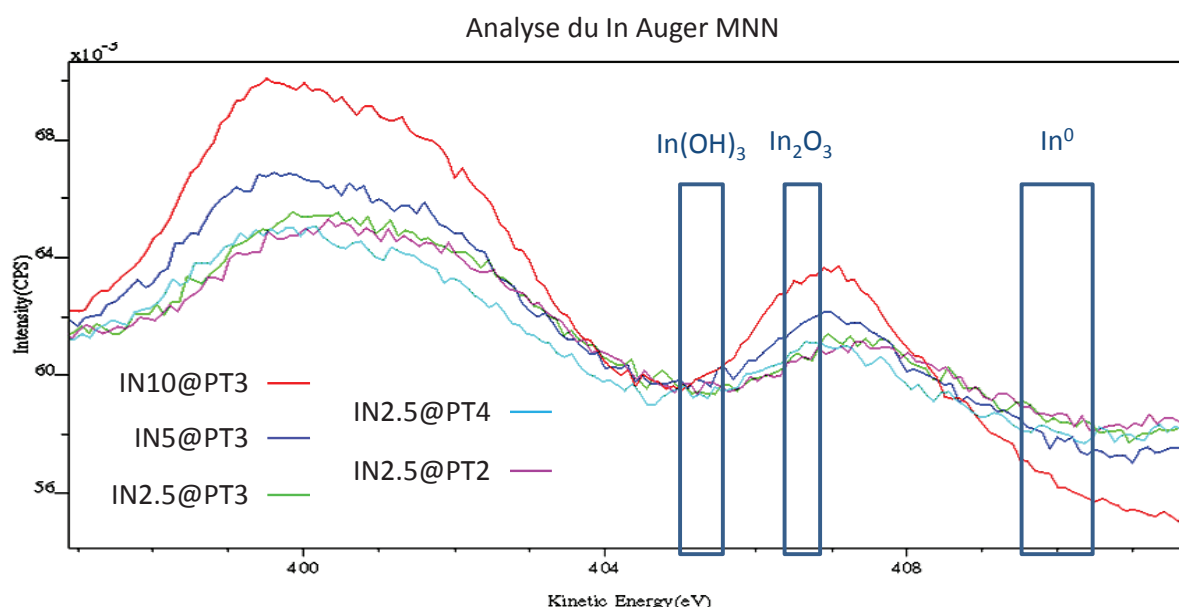


Figure 45 : Spectres Auger de l'indium enregistrés pour les composites $IN_x@PT_y$ ($y \neq 0$), les gammes de positions en énergie cinétique des composante principales, issues de la littérature^{19,20,21,22}, de l'hydroxyde d'indium, l'oxyde d'indium et l'indium métal sont également placées sur le graphique

D'après la position de la composante principale entre 406,9 et 407,5 eV, il semblerait que l'oxyde d'indium In_2O_3 soit le seul composé à base d'indium potentiellement présent en extrême surface des différents échantillons. Néanmoins, un shift de ces positions (vers des énergies plus hautes) par rapport à la littérature est observé pour chacun des échantillons. Ce décalage par rapport à la littérature pourrait provenir du contact entre l'indium et TiO_2 . En effet, les références issues de la littérature correspondent à des composés purs ou non-déposés sur TiO_2 .

Cependant, ces résultats semblent en contradiction avec l'étude DRX réalisée auparavant. Effectivement, le spectre rouge correspondant à l'échantillon $IN10@PT3$, également analysé en DRX, semble fortement se rapprocher de la signature Auger de l'oxyde d'indium et non de l'hydroxyde comme constaté en DRX. Les analyses DRX ne faisaient état que de la présence de l'hydroxyde. Aux vues de la faible sensibilité de l'appareillage due à la mesure de la

totalité du volume du matériau, il avait été imaginé qu'un mélange $\text{In}(\text{OH})_3/\text{In}_2\text{O}_3$ aurait pu exister en surface du composite.

Il est important de rappeler que les conditions d'analyse DRX et XPS ne sont pas les mêmes bien que faisant toutes deux intervenir un rayonnement incident de type X. Les énergies de ces rayonnement X sont sensiblement les mêmes (8063,6 eV pour la DRX et 1486,6 eV pour l'XPS). En revanche, en XPS, l'ultravide doit être établi lors de l'analyse pour préserver la surface de l'échantillon de toute pollution. Les analyses XPS sont généralement réalisées à des pressions de l'ordre de 10^{-10} Pa. Il semble donc possible que l'action combinée des photoélectrons X et le l'ultravide ait induit un processus de déshydratation/déshydroxylation de $\text{In}(\text{OH})_3$ en In_2O_3 . En effet, ceci a été observé pour $\text{Al}(\text{OH})_3$ aux cours d'analyse MET sous ultravide par Kogure²³ et repris par Mercury *et al.*²⁴. Les électrons incidents peuvent interagir avec l'échantillon analysé de différentes façons. D'une part, ils peuvent être responsables de l'échauffement de celui-ci, bien que cette élévation de température soit difficile à estimer. D'autre part, un autre phénomène d'interaction, appelé dégradation radiolytique, induit l'excitation des électrons de la bande de valence ou l'ionisation complète des atomes dans l'échantillon. Ce processus détruisant les liaisons chimiques provoque le relargage de molécules gazeuses dans le vide conduisant au réarrangement du matériau. Pour les silices, ce phénomène de déshydratation/déshydroxylation sous vide à température ambiante a été rapporté par Iler²⁵, confirmé par Gregg et Sing²⁶ et repris par Zhuravlev²⁷. Ces changements en surface de l'échantillon regardé pourraient être le résultat de la transformation de l'hydroxyde d'indium sous faisceau d'électrons et sous vide.

Afin de confirmer le processus de transformation de l'hydroxyde d'indium en oxyde d'indium, deux analyses XPS supplémentaires ont été effectuées. La première correspond à l'analyse du composite IN10@PT3 calciné, composé d'indium sous forme oxyde uniquement selon l'analyse DRX. La seconde consiste à analyser, de nouveau, en DRX le matériau brut IN10@PT3 mais cette fois-ci après l'avoir placé une nuit dans un sas sous vide.

L'analyse XPS du lot IN10@PT3 calciné révèle encore une fois la présence unique de l'oxyde In_2O_3 . En effet, comme le montre la Figure 46, les spectres Auger des matériaux brut et calciné font apparaître une composante principale dans la même gamme d'énergie cinétique, caractéristique de l'oxyde.

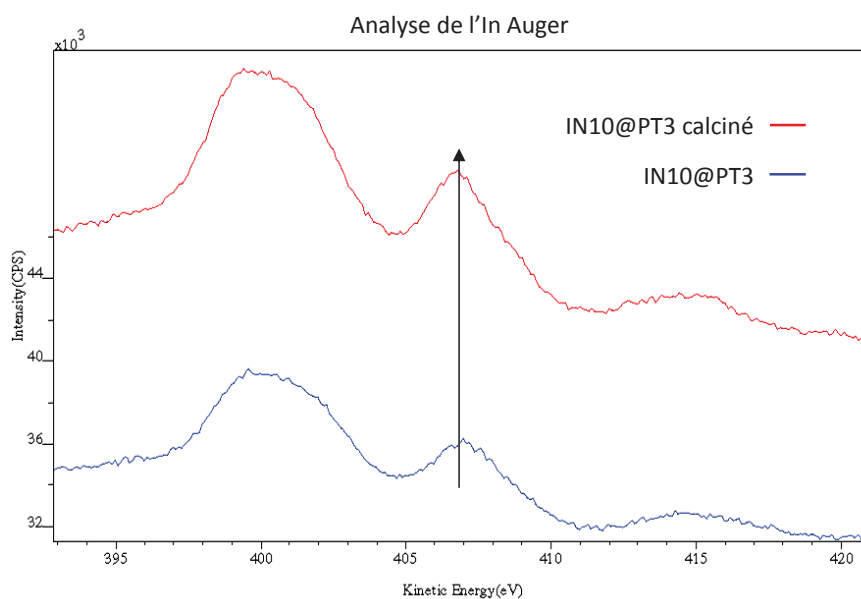


Figure 46 : Spectres Auger de l'indium enregistrés pour les composites IN10@PT3 brut et IN10@PT3 calciné à 350°C

Il semblerait donc que les conditions d'analyse soient responsables de l'observation de l'oxyde et non de l'hydroxyde comme en DRX.

Comme pour les composite $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_3@Pt/\text{TiO}_2$, les ratios Pt/Ti pour les différents lots $\text{In}_2\text{O}_3@Pt/\text{TiO}_2$ ont été calculés et comparés aux ratios Pt/Ti des lots pères Pt/TiO_2 afin de d'identifier un potentiel recouvrement des particules de Pt. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Quantification XPS des éléments présents en surface des lots INy@PTx (pds% sur une moyenne de deux prises d'essai et estimés avec une erreur relative de $\pm 10\%$)

$\text{In}_2\text{O}_3@1\%Pt/\text{TiO}_2$ Lot fils	Ti	Pt	In	C	O	In/Ti	Pt/Ti père	Pt/Ti fils
IN2.5@PT2	39,20	2,75	8,70	14,40	34,95	0,353	0,074	0,070
IN2.5@PT3	38,15	3,75	9,70	14,00	34,4	0,254	0,107	0,098
IN5@PT3	35,40	3,50	14,05	15,05	32	0,397	0,107	0,110
IN10@PT3	29,10	2,60	24,30	14,40	29,7	0,835	0,107	0,089
IN2.5@PT4	37,00	4,90	9,40	15,25	33,45	0,254	0,146	0,132

Pour tous les composites, excepté IN5@PT2, le ratio Pt/Ti est inférieur au ratio Pt/Ti du lot père Pt/TiO₂ correspondant, ce qui pourrait laisser penser à un recouvrement du platine par une couche à base d'indium. Cependant, l'incertitude correspondante (20%) ne permet pas d'arriver à cette conclusion avec certitude. De plus, aucun recouvrement n'a été clairement visualisé en microscopie bien que les analyses EDX aient montré un rapprochement Pt-In.

Les analyses XPS des différents lots In₂O₃@Pt/TiO₂ ont permis de révéler la présence de l'indium au degré d'oxydation désiré, c'est-à-dire uniquement au degré +3. Cependant, la forme chimique adoptée ne semble pas correspondre à l'oxyde mais plutôt à l'hydroxyde. En effet, les analyses en diffraction des rayons X avaient révélé la nécessité d'un post-traitement thermique afin d'obtenir In₂O₃. Afin d'étudier le recouvrement des particules de Pt par la couche à base d'indium, le ratio Pt/Ti de chaque composite a été comparé à celui du lot père Pt/TiO₂. Malgré des incertitudes de mesures élevées, la diminution de ce ratio pourrait laisser présager un recouvrement. En effet, les analyses EDX avaient montré un rapprochement des éléments Pt et In, bien qu'un recouvrement soit rarement visible sur les clichés.

Pour des raisons de simplification des notations et d'homogénéité, la nomination du composite restera inchangée, soit In₂O₃@Pt/TiO₂.

Les caractérisations précédentes semblent avoir souligné les limites de la condensation photoassistée par rapport à la photoréduction, utilisée pour la synthèse du composite Cu₂O@Pt/TiO₂. Les composites In₂O₃@Pt/TiO₂ et Ce₂O₃@Pt/TiO₂ ne semblent pas totalement correspondre aux photocatalyseurs désirés que ce soit en termes de recouvrement du platine ou de nature chimique de la phase SC2. Néanmoins, il est toujours intéressant d'avoir connaissance de leurs propriétés, à commencer par leurs propriétés optiques. Une série de lots pour chacun des deux types de composite sera donc étudiée en spectroscopie de réflexion diffuse.

IV Propriétés optiques des composites : Mesures en spectroscopie de réflexion diffuse

La mesure du spectre d'absorption d'un photocatalyseur est une étape cruciale de la stratégie de caractérisation. De manière générale, les photocatalyseurs classiques tel que TiO₂ n'absorbent que les photons issus des rayonnements UV. Cependant, ces derniers ne représentent que 5% des photons reçus à la surface terrestre. Les photons issus du visible

représentant quant à eux 40% du spectre solaire, il semble opportun de se tourner vers de photocatalyseurs absorbant ce type de rayonnement. La présence d'un SC2 de bandgap étroit pourrait conduire à l'élargissement du spectre d'absorption du photocatalyseur dans le visible. La spectroscopie de réflexion diffuse permet notamment d'obtenir ce type de spectre. Le principe de cette technique d'analyse a déjà été décrit au chapitre 3.

Pour les deux types de composite, seuls les trois lots issus de lots pères 3%Pt/TiO₂ ont été analysés. Les spectres obtenus sont comparés aux spectres des références Pt/TiO₂ et TiO₂ P25 afin d'observer un éventuel gain d'absorption dans le visible, potentiellement dû à la présence du SC2.

1 Absorption du composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂

La réponse du composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂, à l'absorption de lumière, notamment issu du visible, a elle aussi été étudiée par spectroscopie de réflexion diffuse. L'ensemble des spectres issus de l'étude du photocatalyseur Ce₂O₃@Pt/TiO₂ est présenté sur la Figure 47.

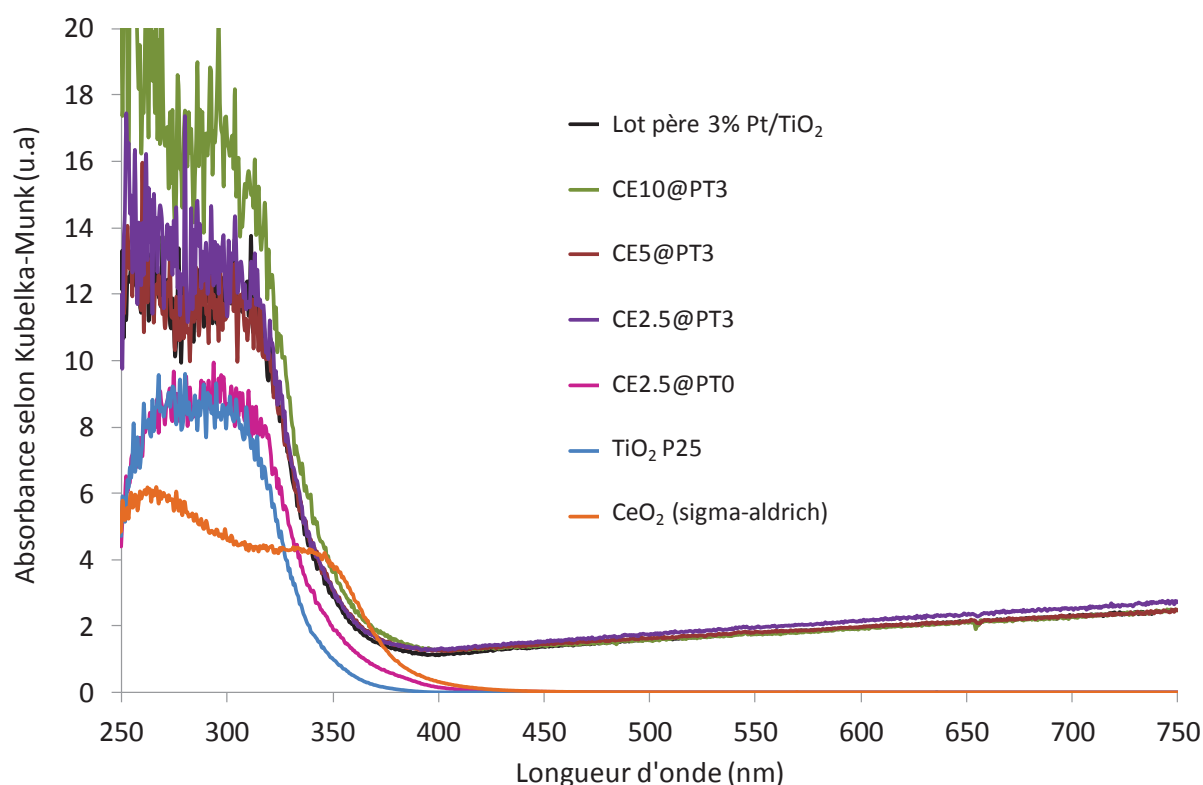


Figure 47 : Spectres d'absorption mesurés en SRD des différents composites CEx@PT3 et des références CeO₂, 3% Pt/TiO₂ et TiO₂ P25

La comparaison du matériau Ce₂O₃/TiO₂ (CE2.5@PT0) avec TiO₂ montre un léger élargissement de l'absorption dans le visible probablement initiée par la présence majoritaire

de CeO_2 (spectre orange). De prime abord, les différents composites CEx@PT3 semblent suivre le spectre du lot père Pt/TiO_2 .

Le zoom de la Figure 47 entre 320 et 420 nm est présenté sur la Figure 48.

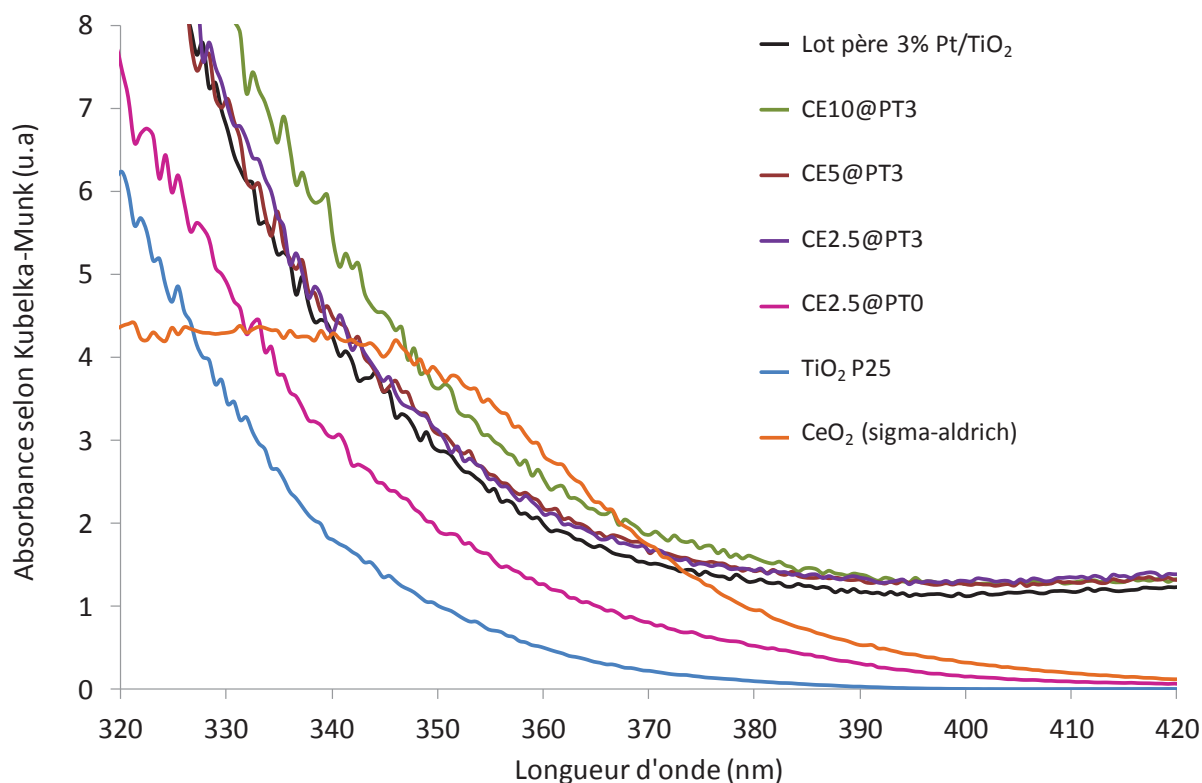


Figure 48 : Zoom sur les spectres d'absorption mesurés en SRD des différents composites CEx@PT3 et des références CeO_2 , 3% Pt/TiO_2 et TiO_2 P25

Les spectres des composites CEx@PT3 semblent s'étendre vers la région visible par rapport au spectre de Pt/TiO_2 , et de façon plus prononcée pour le composite CE10@PT3 , comportant plus de cérium élémentaire. En effet, certains clichés MET-EDX avaient montré la présence de Pt au sein d'agrégats de cristaux à base de Ce. L'élargissement du spectre d'absorption pourrait être l'image du bénéfice apporté par la présence de quantités plus importantes de $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$. De plus, l'analyse XPS a révélé une teneur plus élevée en Ce_2O_3 pour ce composite. La largeur de bande interdite de Ce_2O_3 , donné dans la littérature²⁸, est de 2,4 eV. Sa présence plus prononcée sur cet échantillon pourrait être responsable d'un élargissement du spectre d'absorption plus important que pour les deux autres composites (CE2.5@PT3 et CE5@PT3). Cependant, l'absorption dans la zone visible attendue devrait probablement être plus large que celle de CeO_2 , ce qui n'est pas le cas. Il est donc difficile de se prononcer sur l'effet de la présence de Ce_2O_3 en plus forte teneur.

L'élargissement du spectre d'action du photocatalyseur CE10@PT3 pourrait être la conséquence de la présence de $\text{Ce}_2\text{O}/\text{Ce}_2\text{O}_3$.

1 Absorption du composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

L'ensemble des spectres issus de l'étude du photocatalyseur $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ est présenté sur Figure 49. Les spectres de TiO_2 P25 et du lot père Pt/TiO_2 sont respectivement tracé en bleu et noir.

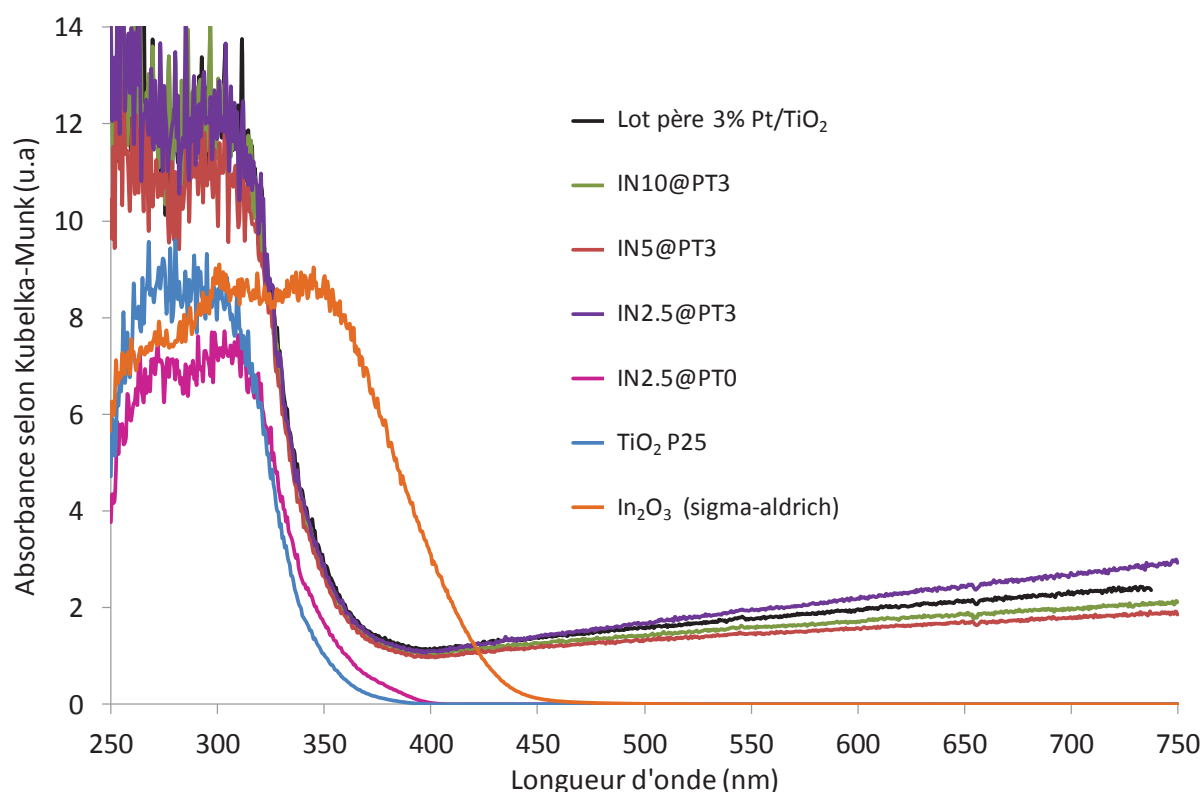


Figure 49 : Spectres d'absorption mesurés en SRD des différents composites $\text{In}_x@\text{PT3}$ et des références In_2O_3 , 3% Pt/TiO_2 et TiO_2 P25

Tout d'abord, la comparaison du matériau $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ($\text{IN2.5}@\text{PT0}$) avec TiO_2 montre un léger élargissement de l'absorption dans le visible probablement initié par la présence du semiconducteur à base d'indium (spectre orange).

Le phénomène de compétition d'absorption de la lumière entre Pt et TiO_2 , déjà évoqué dans le chapitre 3, apparaît également sur la Figure 49 grâce à la comparaison des spectres bleu et noir. L'absorption dans le visible observée pour Pt/TiO_2 est due à la couleur grise du platine (visible pour $\lambda > 400$ nm). Ce phénomène, dû au caractère métallique du platine, a été observé par plusieurs équipes de recherche notamment Vorontsov *et al*²⁹.

Dans la zone visible, les spectres vert et rouge, correspondants aux composites les plus concentrés en indium, se placent légèrement en dessous du spectre de Pt/TiO₂. Les composés In(OH)₃ et In₂O₃, sensés recouvrir le platine, étant respectivement blanc et jaune, une diminution de l'absorption du platine pourrait être observé à forte teneur en In. Enfin, le spectre violet correspondant au matériau In₂O₃@Pt/TiO₂ de plus faible teneur en indium suit le spectre de Pt/TiO₂ puis se place progressivement au-dessus de celui-ci pour les longueurs d'onde supérieures à 450 nm.

Mais un réel élargissement du spectre d'absorption dans le visible n'est pas constaté pour ces matériaux. En effet, la présence d' In(OH)₃, possédant un large band-gap (5,17 eV³⁰), au lieu de In₂O₃ pourrait au contraire resserrer le spectre d'absorption des matériaux vers la région UV.

Contrairement au matériau Cu₂O@Pt/TiO₂, il semblerait donc qu'un gain d'absorption dans le visible, par rapport à Pt/TiO₂, ne soit pas constaté pour les composites In₂O₃@Pt/TiO₂. Ces résultats ne sont pas surprenant. En effet, les caractérisations avaient révélé la non-conformité du système par rapport au matériau espéré.

V Conclusions des caractérisations

Contrairement au composite Cu₂O@Pt/TiO₂, les composites Ce₂O₃@Pt/TiO₂ et In₂O₃@Pt/TiO₂ ont été synthétisés par condensation photoassistée, processus ne faisant intervenir aucun changement de degré d'oxydation de l'élément concerné. Un éloignement par rapport au cahier des charges mis en place pour les photocatalyseurs de type SC2@Pt/SC1 a été démontré lors de la caractérisation des deux composites. D'une part, un recouvrement distinct des particules de Pt par une couche à base d'indium ou de cérium n'a été constaté que très rarement sur certains clichés de MET pour les matériaux à plus haute teneur en éléments cérium ou indium. Néanmoins, un rapprochement des éléments Pt et In a été constaté lors des analyses EDX pour les cinq lots In₂O₃@Pt/TiO₂. Ce rapprochement n'est constaté qu'exceptionnellement pour le composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂ le plus chargé en cérium (CE10@PT3) et provient du piégeage aléatoire de particules de Pt dans les amas de cristaux à base de Ce. En effet, il a été constaté que le cérium se déposait sur TiO₂ sous forme de cristaux du fait d'une densité électronique des particules de Pt trop faible lors de la préparation. Ceci a été pris en compte pour l'indium et la synthèse des composites correspondants a été réalisée dans un réacteur de volume deux fois plus grand. D'autre part,

les analyses XPS ont permis de déterminer la nature de ces cristaux en surface. Ils sont composés d'un mélange $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ avec un ratio évalué en moyenne à 74/26. Concernant la nature chimique de l'indium contenu dans les composites $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, les analyses DRX les plus sensibles (pour le lot IN10@PT3) ont fait état de la présence d' $\text{In}(\text{OH})_3$ uniquement. Cependant, les conditions de vide poussé nécessaires à l'analyse XPS ont conduit à la détection de In_2O_3 et non $\text{In}(\text{OH})_3$. Il semblerait que ce type de matériau soit victime d'un processus de dégradation radiolytique au cours de l'analyse XPS. Enfin, l'analyse DRX du matériau IN10@PT3 ayant subi un post-traitement thermique a mis en évidence la transformation de l'hydroxyde en oxyde.

Bien que n'étant que partiellement en adéquation avec le cahier des charges établi pour ce type de composites, la réponse à l'absorption de lumière visible a été testée pour différents lots de $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Le bénéfice d'une synergie entre la présence d'hétérojonctions SC2-M-SC1 et la présence plus prononcée de $\text{Ce}_2\text{O}/\text{Ce}_2\text{O}_3$ semble apparaître pour le lot CE10@PT3. Un élargissement du spectre d'action du matériau dans le visible a été constaté. Malheureusement, ce bénéfice n'est pas avéré pour les matériaux à base d'indium. En effet, la présence d' l'hydroxyde, contrairement à l'oxyde, aurait tendance à resserrer le spectre d'absorption vers l'UV. Néanmoins, Guo et al.³⁰ a montré que $\text{Pt-In}(\text{OH})_3$ pouvait être un candidat potentiel pour la réduction photocatalytique de CO_2/H_2 en CH_4 .

Test de réduction photocatalytique du CO₂

Le but ultime de ces travaux étant de montrer l'intérêt des hétérojonctions SC-M-SC pour la valorisation photocatalytique de CO₂, il était primordial de tester ces matériaux avec du CO₂ gazeux afin de démontrer le concept de nos travaux de recherche. Une unité de test a été mise en place afin de réaliser des tests en phase gazeuse. Les différents éléments de cette unité, les modes opératoires utilisés ont déjà été présentés dans le chapitre 4. Les résultats obtenus pour les composites Ce₂O₃@Pt/TiO₂ et In₂O₃@Pt/TiO₂ sont présentés dans ce dernier chapitre.

Différents catalyseurs de référence ont également été testés afin de comparer leur activité avec celle du matériau composite. Ces comparaisons devraient permettre de mettre en avant les bénéfices apportés par les hétérojonctions et la présence du SC2.

Comme pour le composite Cu₂O@Pt/TiO₂, seul deux produits de réaction ont été détectés lors de ces séries de tests : CH₄ et H₂.

Le méthane est un produit désiré, issu de la réduction de CO₂ ($E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 0,17 \text{ V vs ENH}$). Tandis que le dihydrogène est un produit non-désiré, issu de la recombinaison des protons générés par l'oxydation de l'eau ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,00 \text{ V vs ENH}$).

Quatre grandeurs sont étudiées afin de rendre compte des propriétés photocatalytiques des différents matériaux: 1) la vitesse maximale de production de CH₄ (réaction désirée), 2) l'aire sous la courbe de production de CH₄ (correspondant à la quantité CH₄ produit en 20h), 3) la vitesse maximale de production de H₂ (réaction non-désirée), 4) l'aire sous la courbe de production d'H₂ (correspondant à la quantité d'H₂ produite en 20h), 5) l'aire sous la courbe de production d'électrons intervenant dans des réactions photocatalytiques (indicateur du processus de recombinaison des charges photogénérées) et 6) la sélectivité des protons envers la réduction de CO₂ en CH₄. Toutes ses grandeurs ont été définies au chapitre 4.

I Evaluation de l'activité photocatalytique du système Ce₂O₃@Pt/TiO₂

Aux vues des caractérisations, le catalyseur CE10@PT3 semblait être le meilleur candidat pour la réduction photocatalytique de CO₂, en termes de jonctions SC2-M-SC1, quantité de Ce₂O₃ et absorption dans le visible.

La courbe de production de méthane au cours du test photocatalytique est présentée sur la Figure 50. Les courbes correspondant aux catalyseurs de référence 3%Pt/TiO₂, CE10@PT0,

Ce_2O_3 (synthétisé par précipitation avec KOH) et TiO_2 P25, y figurent également. A noter que le matériau nommé Ce_2O_3 est en majeure partie composé de CeO_2 (analyse DRX). En raison, des faibles teneurs en méthane observées pour certains photocatalyseurs, un zoom est également présent sur la Figure 51. Comme déjà évoqué au chapitre 4, le profil des courbes est caractérisé par une phase transitoire durant laquelle le réacteur se remplit en produits jusqu'à atteindre une vitesse apparente pour ensuite décroître plus ou moins rapidement.

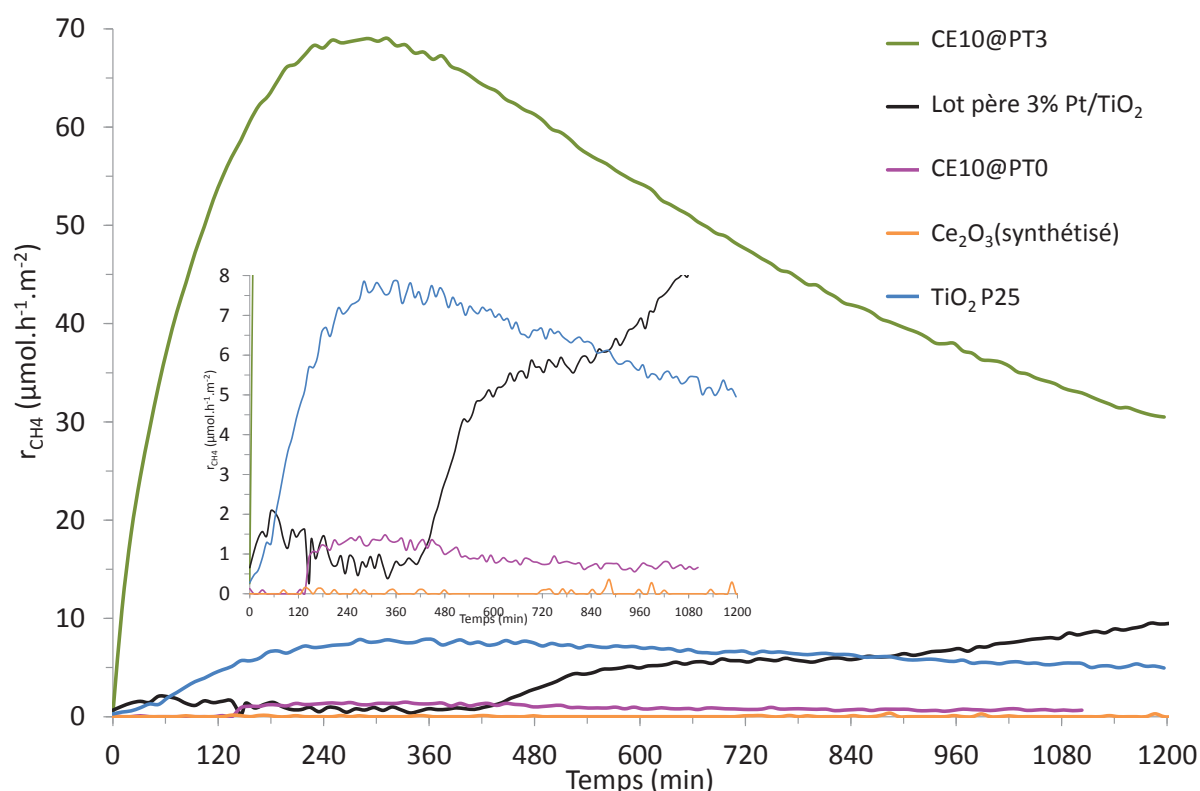


Figure 50 : Courbes de production de CH_4 observées pour le composite CE10@PT3 et ses références associées

Bien que n'étant pas totalement conforme au cahier des charges établi, le composite CE10@PT3 présente une activité photocatalytique plus importante que les références pour la réduction du CO_2 en CH_4 . Néanmoins, il semble souffrir d'une importante désactivation comparé aux références et notamment à TiO_2 P25.

Comme expliqué au chapitre 4, le profil de production de CH_4 de la référence 3%Pt/TiO₂ est différent des autres. Pour rappel, ceci est dû à une présence trop importante d' O_2 dans le milieu en début du test. En effet, la Figure 18 du chapitre IV montre une augmentation de la production de méthane lorsque le niveau d'oxygène diminue. Après 20 h de test, la production

de méthane continue d'augmenter. Pour des raisons de temps, le test n'a malheureusement pas pu être réitéré.

Les courbes de production d' H_2 , enregistrées en parallèle de la production de méthane, sont présentées sur la Figure 51.

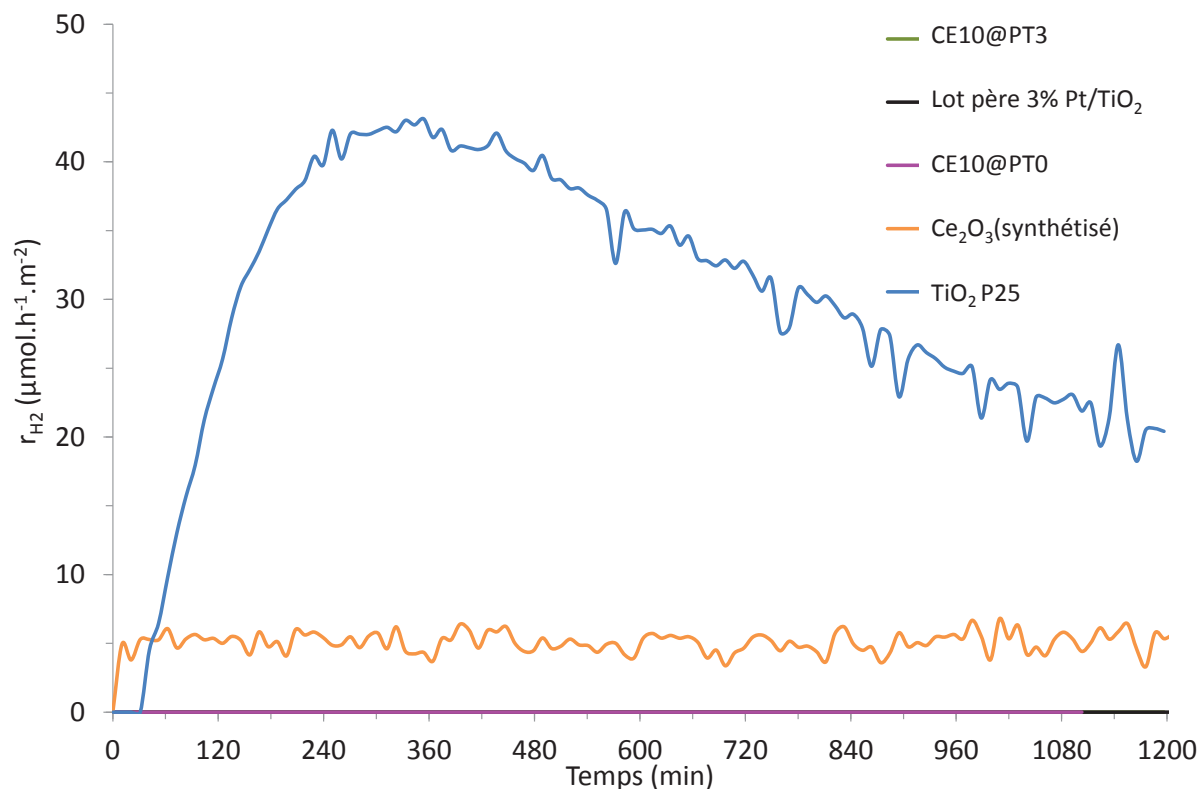


Figure 51 : Courbes de production de H_2 observées pour le composite CE10@PT3 et ses références associées

Seuls deux photocatalyseurs semblent réaliser la réaction secondaire de recombinaison des protons en H_2 : TiO_2 P25 et Ce_2O_3 . En raison des limites de détections du micro-GC, il est difficile d'affirmer avec certitude que les autres catalyseurs ne produisent pas d' H_2 . De plus, la production d' H_2 , évaluée comme nulle, peut être également sous-estimée du fait de la présence trop importante d' O_2 , conduisant à un piégeage des charges photogénérées, durant les 8 premières heures du test. En effet, comme déjà évoqué au chapitre 4, cette absence d'activité envers la recombinaison des protons semble surprenante. Les particules de Pt étant des sites HER, la recombinaison des protons devrait être favorisée par rapport à TiO_2 seul. Au contraire, TiO_2 produit plus d' H_2 que tous les catalyseurs Pt/ TiO_2 (testés et présentés dans le chapitre 4). Une hypothèse suggère que la présence de Pt en surface de TiO_2 favoriserait l'adsorption et l'activation de CO_2 . La surface du catalyseur, et plus particulièrement les particules de Pt et les atomes de Ti et O aux interfaces Pt- TiO_2 , serait plus encombrée par les

molécules de CO₂ adsorbées. Ce processus défavoriserait alors la recombinaison des protons n'ayant plus accès aux sites HER. L'étude DFT menée par Yang *et al.*³¹ sur l'adsorption de CO₂ sur Pt-TiO₂ est en accord avec cette hypothèse.

D'après ces deux figures, le composite CE10@PT3 semble présenter des performances exceptionnelles par rapport aux catalyseurs de référence. Afin de mieux comprendre et comparer les activités de tous les matériaux testés, six grandeurs, déjà utilisées lors des tests de Cu₂O@Pt/TiO₂, vont être étudiées, leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau 14. Comme précisé auparavant, la vitesse maximale de production de CH₄ du catalyseur 3%Pt/TiO₂ est difficile à comparer à celles des autres catalyseurs en raison d'un profil non-conventionnel de la courbe de production. En effet, ce profil laisse espérer une production maximale supérieure à la valeur indiquée (en rouge) dans un milieu anaérobie.

Tableau 14 : Résultats des tests de réduction photocatalytique de CO₂ réalisés sur le composite CE10@PT3 et ses références associées

Photocatalyseur	$r_{\max} \text{CH}_4$ ($\mu\text{mol/h/m}^2$)	$r_{\max} \text{H}_2$ ($\mu\text{mol/h/m}^2$)	Aire sous la courbe CH ₄ ($\mu\text{mol/m}^2$)	Aire sous la courbe H ₂ ($\mu\text{mol/m}^2$)	Aire sous la courbe e ⁻ ($\mu\text{mol/m}^2$)	Sélectivité des protons (%)
CE10@PT3	69,1	< 0,76	1030		8236	100
lot père 3%Pt/TiO ₂	9,5	< 0,76	118		940	100
CE10@PT0	1,5	< 0,76	15		122	100
Ce ₂ O ₃ (synthétisé)	0,4	6,40	0,3	100	203	1
TiO ₂ P25	7,9	43,10	121	594	2152	45

D'après les aires sous la courbe de production de CH₄, le composite Ce₂O₃@Pt/TiO₂ semble 9 fois plus actif que Pt/TiO₂ et TiO₂ P25, 67 fois plus productif que Ce₂O₃/TiO₂ et 3450 fois plus actif que Ce₂O₃ (synthétisé). De plus, la sélectivité des protons envers la réduction de CO₂ en CH₄ atteint 100%. Le catalyseur TiO₂ présente seulement une sélectivité de 45%. Le semiconducteur Ce₂O₃ seul ne semble pas sélectif envers la production de méthane.

Enfin, du point de vue de la quantité d'électrons efficaces, c'est-à-dire intervenant dans des réactions photocatalytiques quelles qu'elles soient, le composite semble largement se démarquer de la référence la plus active TiO₂. En effet, les électrons efficaces sont 4 fois plus nombreux pour le composite que pour TiO₂. Il semblerait que les processus de

recombinaisons des charges photogénérées soient moins nombreux lors de l'utilisation du composite plutôt que TiO₂ P25.

Grâce aux différentes caractérisations effectuées sur le composite Ce10@PT3, il a été remarqué qu'il ne correspondait pas au matériau choisi dans la stratégie. Une grande majorité des particules de Pt n'est pas recouverte, seules quelques unes se trouvent piégées dans des amas de cristaux composé de CeO₂ en majorité et Ce₂O₃ en minorité. De prime abord, ce photocatalyseur ne semblait pas être le candidat idéal pour la réduction photocatalytique de CO₂. Les résultats photocatalytiques qu'il démontre paraissent surprenants et difficiles à comprendre. La jonction majoritaire CeOx-TiO₂ vue par microscopie ne semble pas capable de hautes performances. Il est donc envisageable que des hétérojonctions SC2-M-SC1 existent bel et bien et que nous n'avons pas su caractériser. Ceci pourrait alors expliquer ces performances au-delà de nos attentes. Il est donc possible qu'un schéma en Z prenne place aux endroits où les particules de Pt sont piégées entre TiO₂ et CeO₂/Ce₂O₃. Il est vrai que Ce₂O₃ était préféré à CeO₂ en raison de son potentiel de bande de conduction plus négatif et de son bandgap plus étroit. Néanmoins, d'après le diagramme de la Figure 52, CeO₂ est potentiellement un candidat pour la réduction de CO₂ en méthane.

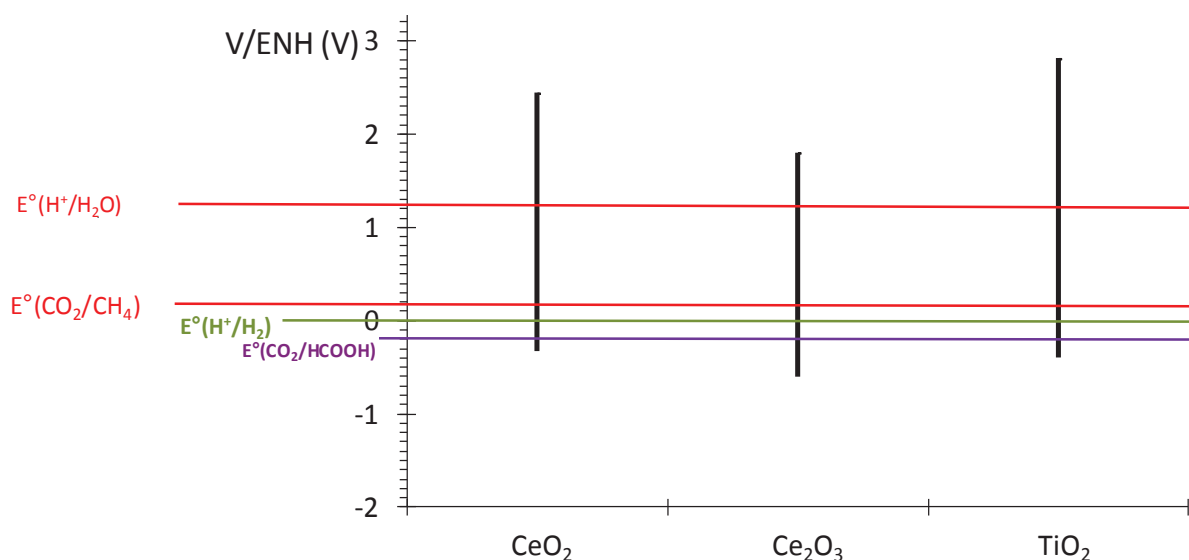


Figure 52 : Projection de la structure électronique de CeO₂, Ce₂O₃ et TiO₂, les potentiels de différentes réactions possibles sont également placés

Enfin, les analyses en spectroscopie de réflexion diffuse ont révélé une amélioration de l'absorption dans le visible pour ce composite. De plus, l'hypothèse d'une réduction d'une partie du Ce(IV) en Ce(III) au cours du test n'est pas à exclure. Les cristaux de CeO₂ étant en contact avec des particules de Pt, les électrons générés à ces interfaces pourraient favoriser la réduction en Ce₂O₃, candidat préféré. Ainsi, l'activité photocatalytique observée pour

CE10@PT3 ne paraît pas si surprenante. Lors des conclusions générales de nos travaux de recherche, ce photocatalyseur serait comparé aux matériaux $\text{Cu}_2\text{O}@Pt/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ sélectionnés après test photocatalytiques. Afin d'effectuer ces comparaisons, une série de tests photocatalytiques a été réalisées pour l'étude de l'activité du composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ vis à vis de la réduction photocatalytique de CO_2 en phase gaz.

II Evaluation de l'activité photocatalytique du système $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

La phase de caractérisations a permis de sélectionner trois matériaux pour la phase de tests : IN5@PT3, IN10@PT3 et IN10@PT3 calciné. Les analyses MET-EDX ont fait état d'un rapprochement Pt-In pour les matériaux IN5@PT3 et IN10@PT3. Un recouvrement net de certaines particules de Pt a été visualisé à différents endroits de la surface de IN10@PT3. Cependant, le SC2 est composé d' $\text{In}(\text{OH})_3$ et non d' In_2O_3 . D'après la Figure 53, $\text{In}(\text{OH})_3$ est tout de même un candidat potentiel pour la réduction de CO_2 .

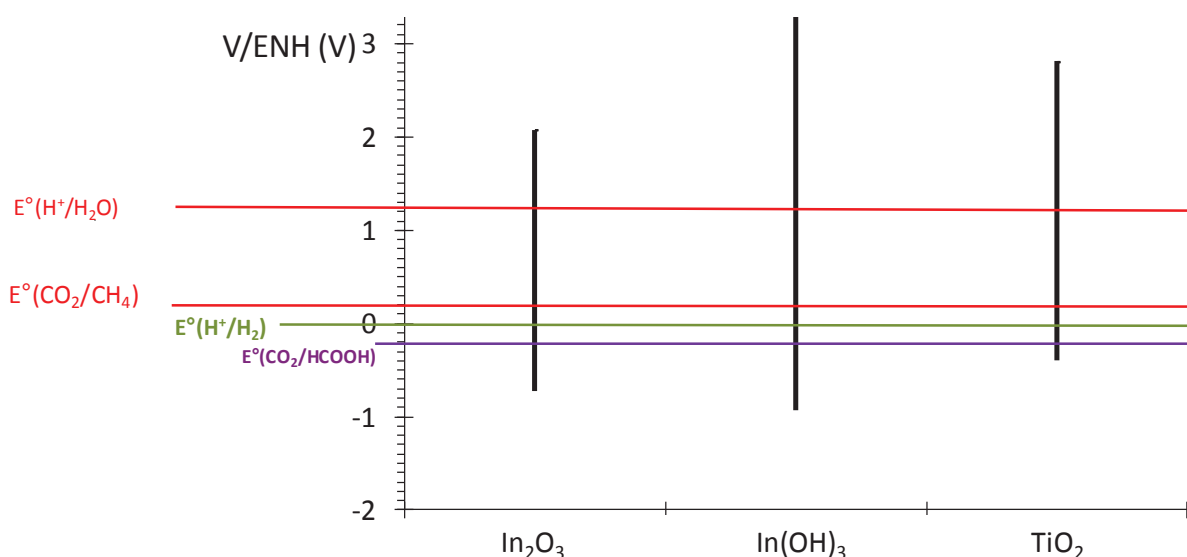


Figure 53 : Projection de la structure électronique de $\text{In}(\text{OH})_3$, In_2O_3 et TiO_2 , les potentiels de différentes réactions possibles sont également placés

En effet, le potentiel de la bande de conduction de l'hydroxyde d'indium semble aussi favorable que celui de la bande de conduction de l'oxyde à la réduction de CO_2 en CH_4 . Néanmoins, contrairement à l'oxyde, son large bande gap ne favorise pas d'absorption dans le visible. Le nombre d'agrégats de cristaux à base d'indium semblait plus important pour IN10@PT3 que pour IN5@PT3. Le contact SC2-M-SC1 devant être favorisé par rapport au contact SC2-SC1 selon la stratégie, il semble intéressant de tester aussi IN5@PT3.

La courbe de production de méthane au cours du test photocatalytique est présentée sur la Figure 54. Les courbes correspondant aux catalyseurs de référence 3%Pt/TiO₂, IN10@PT0, In₂O₃ (synthétisé par voie hydrothermale suivi d'une calcination), In(OH)₃ (synthétisé par voie hydrothermale) et TiO₂ P25, y figurent également.

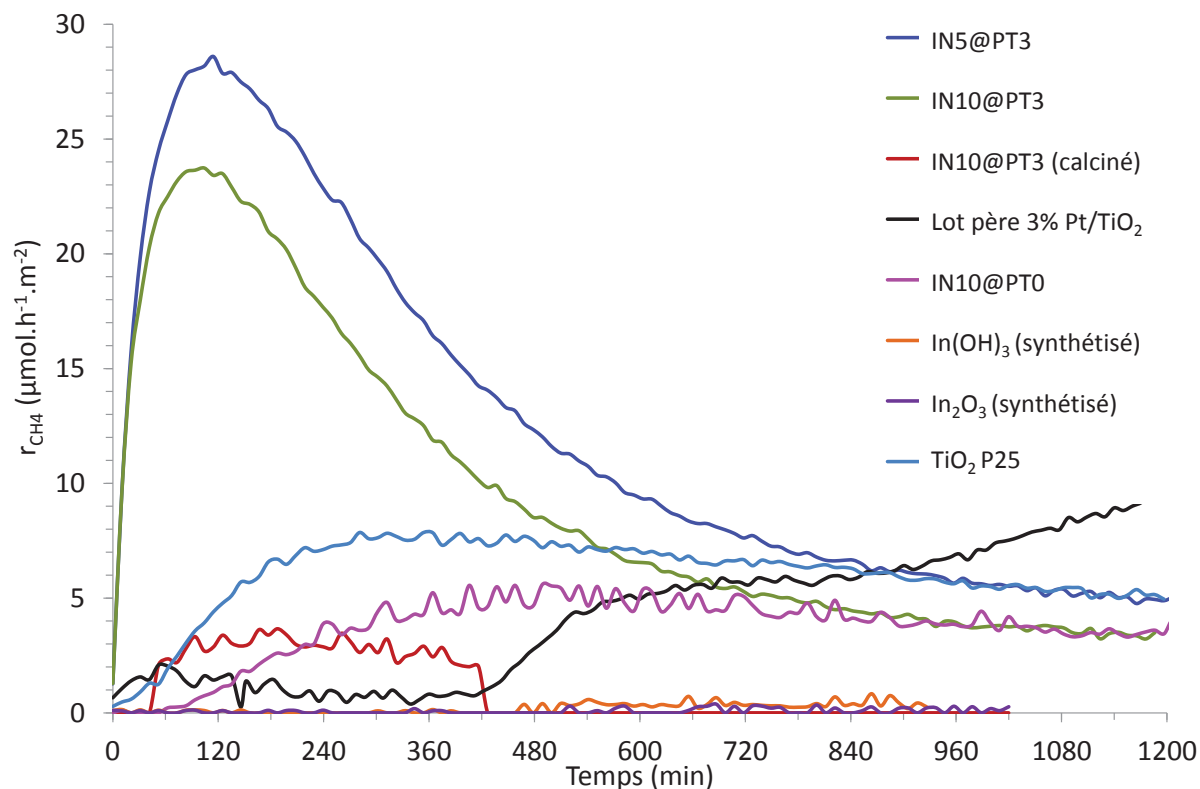


Figure 54 : Courbes de production de CH₄ observées pour les composites IN5@PT3, IN10@PT3 brut et calciné et leurs références associées

De prime abord, les composites In₂O₃@Pt/TiO₂ montrent des activités photocatalytiques de réduction du CO₂ en CH₄ surprenantes. En effet, durant les 9 premières heures de tests, les productions de CH₄ enregistrées pour IN5@PT3 et IN10@PT3 sont bien supérieures à tous les autres catalyseurs. Après cette période, l'activité de IN5@PT3 se rapproche de celle de TiO₂ jusqu'à l'égaliser après 15h de test. Quant au composite IN10@PT3, le processus de désactivation conduit à une activité inférieure à celle de TiO₂ jusqu'à atteindre les mêmes valeurs de production que le catalyseur IN10@PT0. L'activité des références TiO₂ et IN10@PT0 semblent quant à elles assez stables malgré des productions en CH₄ moindre. La production de méthane enregistrée pour le lot IN10@PT3 calciné apparaît moins importante qu'espérée. De plus, après 7h de fonctionnement, le système présentait des introductions d'air, provoquant une augmentation irrégulière de la concentration en oxygène dans le milieu. Il a déjà été remarqué expérimentalement que la présence importante d'O₂ était néfaste à la

formation de méthane. Il est donc difficile de s'exprimer sur la stabilité de la production. Malgré cela, le début du test ne montre pas non plus d'activité exceptionnelle pour ce photocatalyseur. Enfin, seul du méthane à l'état de traces a été détecté pour les références $\text{In}(\text{OH})_3$ et In_2O_3 . Le dioxyde de titane P25 est un cas particulier car il est composé de deux phases cristallines pouvant promouvoir la séparation des charges grâce aux jonctions créées entre elles.

La production de dihydrogène, issu de la recombinaison des protons générés par l'oxydation de l'eau, a également été enregistrée lors de l'emploi de ces différents photocatalyseurs pour la réduction de CO_2 en présence d' H_2O . Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 55.

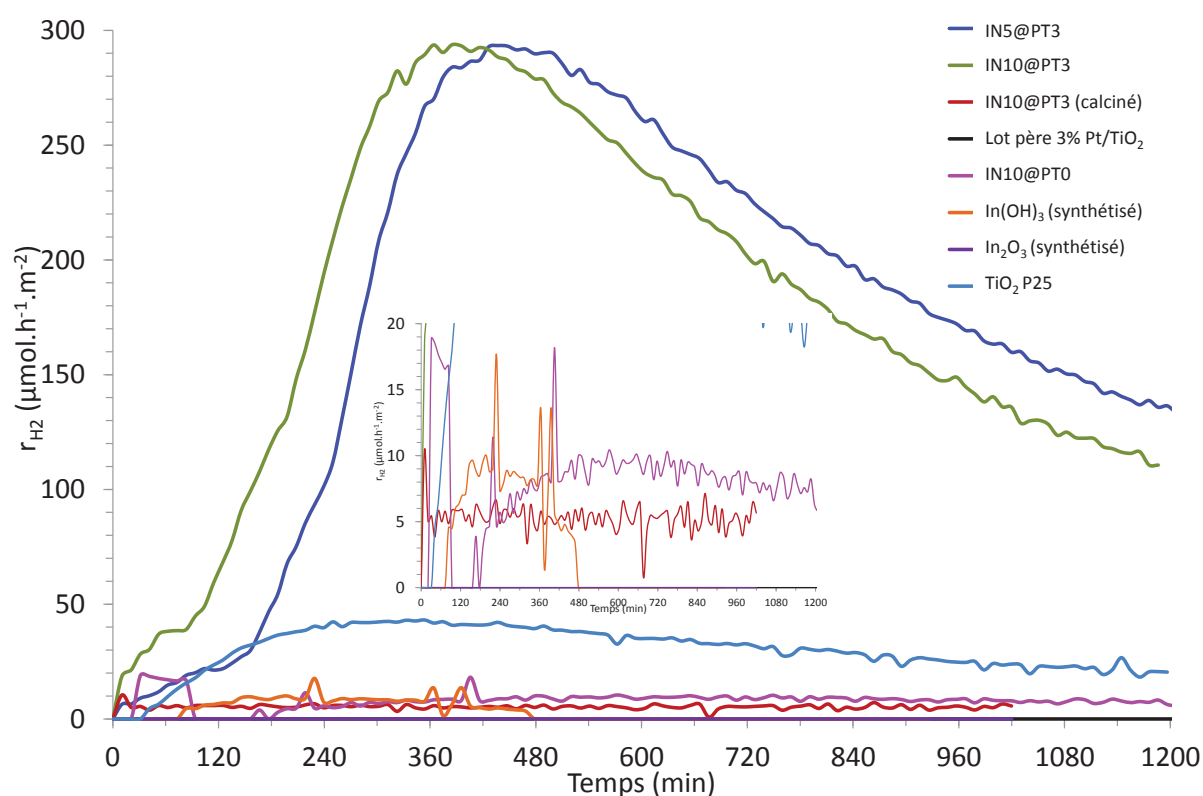


Figure 55 : Courbes de production de H_2 observées pour les composites IN5@PT3, IN10@PT3 brut et calciné et leurs références associées

Les profils de production d' H_2 des deux composites bruts sont très différents des références. En effet, pour les photocatalyseurs IN5@PT3 et IN10@PT3, une quantité d' H_2 importante est produite. Un processus de désactivation est également présent mais semble moins franc que celui observé pour la production de méthane. Les références IN10@PT0 et $\text{In}(\text{OH})_3$ produisent des quantités similaires d' H_2 mais l'hydroxyde se désactive après 8 h de

fonctionnement ce qui n'était pas le cas pour la production de CH₄. Il semblerait d'ailleurs que cette dernière débute lorsque la production d'H₂ s'arrête.

Aucune trace de dihydrogène n'a été détectée lors de l'emploi d' In₂O₃. Quant au matériau IN10@PT3 calciné, il semblerait que l'entrée de dioxygène irrégulière (à partir de 7 h) n'ait pas affecté la production d'H₂. Cette dernière est peu élevée et reste stable.

D'après ces deux figures, les composites IN5@PT3 et IN10@PT3 semblent présenter des performances exceptionnelles par rapport aux catalyseurs de référence en termes de production de méthane. En revanche, ils souffrent d'un processus de désactivation assez marqué et leur sélectivité envers la formation de méthane plutôt que la recombinaison des protons semble très faible. Afin de mieux comprendre et comparer les activités de tous les matériaux testés, six grandeurs, déjà utilisée lors des tests de Ce₂O₃@PT/TiO₂ et Cu₂O@Pt/TiO₂, vont être étudiées, leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau 14.

Tableau 15 : Résultats des tests de réduction photocatalytique de CO₂ réalisés sur le composite INx@PTy et les références associées

Photocatalyseur	r _{max} CH ₄ (μmol/h/m ²)	r _{max} H ₂ (μmol/h/m ²)	Aire sous la courbe CH ₄ (μmol/m ²)	Aire sous la courbe H ₂ (μmol/m ²)	Aire sous la courbe e ⁻ (μmol/m ²)	Sélectivité des protons (%)
IN5@PT3	28,6	293,37	253	3537	9101	22
IN10@PT3	23,7	293,64	189	3537	8589	18
IN10@PT3 calciné	3,7	10,45	18	41	222	63
lot père 3%Pt/TiO ₂	9,5	< 0,76	118	0	940	100
IN10@PT0	5,5	18,90	7	159	376	16
In(OH) ₃ (synthétisé)	0,8	17,70	2	51	115	12
In ₂ O ₃ (synthétisé)	0,3	< 0,76	1	0	10	100
TiO ₂ P25	7,9	43,10	121	594	2152	45

Aux vues des aires associées, le catalyseur IN5@PT3 semble légèrement plus productif et sélectif que le catalyseur IN10@PT3. Ceci pourrait s'expliquer par la présence plus marqué de jonctions SC2-SC1 au sein du matériau IN10@PT3. Malgré un nombre d'électrons efficaces très important par rapport aux autres catalyseurs (10 fois plus que Pt/TiO₂ par exemple), ces composites ne semblent que très peu sélectifs envers la réduction de CO₂ en CH₄ (sélectivité moyenne : 20%). Le composite sans Pt (IN10@PT0) possède une sélectivité

presque similaire aux matériaux IN5@PT3 et IN10@PT3, néanmoins, il produit 10 fois moins d'électrons efficaces. La création d'hétérojonctions aussi peu quantitative soit-elle, semble améliorer la séparation des charges. En effet, le lot IN10@PT3 calciné (SC2 sous forme d'oxyde), bien que 13 fois moins productif pour la formation de CH₄, est trois fois plus sélectif. En effet, si le cas particulier Pt/TiO₂ n'est pas pris en compte dans la comparaison, le photocatalyseur le moins sélectif se trouve être In(OH)₃ et le plus sélectif In₂O₃. Le dioxyde de titane P25, bien que produisant 4 fois moins d'électrons efficaces, est deux fois plus sélectif que les composites IN5@PT3 et IN10@PT3 composé d'In(OH)₃ plus favorable à l'oxydation de l'eau et à la réduction des protons en H₂.

Malgré une sélectivité médiocre, les composites In₂O₃@Pt/TiO₂ semblent des candidats intéressants pour la conversion photocatalytique du CO₂ en CH₄ en terme d'activité. Nonobstant la diminution de l'activité, la calcination du matériau IN10@PT3 améliore sa sélectivité. Une hypothèse pourrait expliquer ce comportement. La calcination a conduit à la formation de l'oxyde d'indium défavorisant la réduction des protons par rapport à l'hydroxyde d'indium (potentiel de sa bande de conduction plus négatif). En effet, les hydroxydes sont des réservoirs à H₂O, favorisant potentiellement l'alimentation en protons et donc les cinétiques de production de CH₄ et H₂. De plus, la mise sous argon pourrait conduire à la formation d'une quantité d'In₂O₃ de surface suffisante pour observer ces performances. En dépit des bénéfices apportés par ce post-traitement en termes de sélectivité, ce dernier peut avoir un effet néfaste sur la dispersion du platine nu. Ainsi, le catalyseur calciné présenterait un nombre d'atomes de Pt de surface plus faible que le catalyseur brut. Comme déjà évoqué, des recherches³¹ montrent que l'interaction (TiO₂-Pt)-CO₂ et Pt-CO₂ favoriserait la phase adsorption/activation du CO₂. La surface de Pt nu se trouvant diminuée par le processus de frittage, le nombre de molécules de CO₂ activées le serait également. Il semblerait donc pertinent d'analyser le catalyseur calciné en MET afin de vérifier l'existence de ce phénomène de frittage. Si ce dernier est avéré, il serait nécessaire d'adapter le post-traitement (montée en température plus lente, palier moins long, température plus basse, introduction d'une quantité d'O₂ dans le balayage) afin d'obtenir un catalyseur plus performant.

Le problème de diminution d'activité semble dû au frittage de particules nues. Il sera donc pertinent de revenir en amont de la stratégie et revoir les conditions opératoires de synthèse afin de recouvrir les particules directement par In₂O₃ afin d'éviter une étape de calcination.

Conclusions

Dans ce dernier chapitre, une ouverture sur d'autres matériaux composites a été entreprise. Ainsi, Les compositions $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ont été étudiées. Les essais de photoréduction de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ sur Pt/TiO_2 n'ayant pas donné satisfaction, une nouvelle méthode de synthèse a dû être mise en place pour l'obtention du composite $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Cette technique de synthèse, que nous avons nommée « condensation photoassistée », ne fait pas intervenir de changement de degré d'oxydation. Le mécanisme de dépôt est alors basé sur l'attraction électrostatique de l'ion Ce^{3+} sur les particules métalliques riches en électrons photogénérés. Un changement du pH par l'ajout d'une base telle que NH_3 , dans le milieu permettrait de condenser Ce^{3+} en Ce_2O_3 de façon sélective sur le métal. Cette méthode de synthèse a aussi été employée pour l'obtention du composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Comme pour $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, cinq lots de chaque composite se différenciant par leur teneur en Pt et/ou Ce/In ont été obtenus.

Différentes techniques de caractérisation ont été mise en œuvre sur ses catalyseurs. L'analyse des lots $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ a révélé que le système ne correspondant pas totalement au matériau souhaité. En effet, les clichés TEM mettent en évidence une hétérogénéité avec des particules d'oxyde de Ce sans interaction avec les particules de Pt. De façon générale, les analyses complémentaire d'EDX n'ont pas mis en avant la présence de Ce autour du Pt. Néanmoins, certaines particules de Pt se retrouvent parfois piégées, au milieu d'amas de cristaux à base de Ce pour le composite le plus concentré en Ce ($\text{CE10}@\text{PT3}$). Le couplage des analyses DRX et XPS révèle la présence d'un mélange $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$, la teneur en Ce_2O_3 est plus élevée sur $\text{CE10}@\text{PT3}$ que sur CE2.5PT2 . Dans la littérature, Ce_2O_3 est souvent décrit comme un composé instable³². Ceci explique potentiellement la difficulté à l'obtenir pur. Néanmoins, la structure de bande de Ce_2O_3 pourrait permettre la réduction de CO_2 en méthane et une absorption dans le visible. Ces résultats montrent que la concentration en Pt/ TiO_2 dans le réacteur lors de la synthèse ne devait pas être trop importante afin de limiter la compétition au niveau de l'effet électrostatique entre TiO_2 et Pt. Ce fait a été pris en compte pour la préparation des composites à base d'indium.

La même stratégie de caractérisation a été mise en place pour le composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Certains clichés de microscopie montrent un recouvrement de certaines particules de Pt mais ils sont rares. Un phénomène de contamination au carbone, dû à l'appareillage, n'a pas permis d'obtenir des images à haute résolution. Néanmoins, les analyses EDX ont fait état d'un rapprochement des éléments Pt et In et ce pour tous 5 lots. Concernant la nature de la couche d'indium, les analyses DRX et XPS se sont révélées contradictoires. En effet, la signature de l'hydroxyde d'indium apparaît sur les diffractogrammes. Alors que c'est l'oxyde qui sera présent d'après les spectres XPS. Cependant, la mise sous ultravide de l'échantillon combiné à l'action du faisceau d'électrons peut être à l'origine du processus de déshydratation/déshydroxylation de l'hydroxyde en oxyde d'indium. Un post-traitement, de type calcination, du composite brut semble donc nécessaire pour obtenir In_2O_3 de manière stable. Ainsi, ce système correspondrait totalement au cahier des charges.

Comme pour $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, une phase d'évaluation des performances photocatalytiques pour la réduction photocatalytique sélective de CO_2 avec H_2O sous rayonnement UV-visible a été entreprise pour ces deux nouveaux composites. Les résultats obtenus pour les deux systèmes les plus performant en termes d'activité sont présentés sur le Tableau 16.

Tableau 16 : Comparaison des meilleurs catalyseurs $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Photocatalyseur	$r_{\text{max}} \text{CH}_4$ ($\mu\text{mol}/\text{h}/\text{m}^2$)	$r_{\text{max}} \text{H}_2$ ($\mu\text{mol}/\text{h}/\text{m}^2$)	Aire sous la courbe CH_4 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Aire sous la courbe H_2 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Aire sous la courbe e^- ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Sélectivité des protons (%)
IN5@PT3	28,6	293,37	253	3537	9101	22
CE10@PT3	69,1	< 0,76	1030		8236	100

Les vitesses de production de méthane de ces deux composites se sont révélées nettement supérieures aux catalyseurs de référence. Néanmoins, la sélectivité du catalyseur à base d'indium est très inférieure aux références Pt/TiO_2 (100%) et TiO_2 (45%). En effet, le semiconducteur $\text{In}(\text{OH})_3$, aux vues de sa structure de bande semble plus adapté à la production d' H_2 . Le matériau IN10@PT3 calciné est largement moins performant que le composite brut. Il semblerait que les conditions de calcination trop dures amènent au frittage des particules de platine conduisant à une diminution de la surface active. Il paraît donc nécessaire le post-traitement ou de revenir en amont de la synthèse afin d'obtenir directement l'oxyde. Un séchage du matériau sous vide poussé suivi d'une calcination douce (montée en température plus lente sous N_2/O_2) pourrait permettre d'obtenir le matériau désiré.

Tous les processus de désactivation semblent être la conséquence du piégeage des électrons par l' O_2 produit in-situ. En effet les électrons, interviennent aussi bien dans le processus de formation de CH_4 que dans celui d' H_2 .

Le composite $Ce_2O_3@Pt/TiO_2$ semble quant à lui être très sélectif. En effet, aucune production d' H_2 n'a été enregistrée pour celui-ci. De plus, la production de méthane qui lui est associée est largement supérieure à celle de tous les autres catalyseurs. Ceci s'explique potentiellement par la présence d'un mélange CeO_2/Ce_2O_3 . Les potentiels de bande de conduction des deux semiconducteurs sont favorables à la réduction de CO_2 en CH_4 . De plus, la cérine ne semble pas favorable à la réduction des protons car le potentiel de sa bande de conduction est trop élevé. Néanmoins, il serait nécessaire de favoriser l'obtention de Ce_2O_3 s'il voulait former d'autres produits, à des potentiels de réduction plus faible, comme par exemple l'acide formique. Des efforts restent à fournir afin d'optimiser la méthode de condensation photoassistée, spécialement mise en place, en vue de l'obtention de ces matériaux. La synthèse à façon pourrait permettre d'améliorer encore les performances photocatalytiques de ces deux composites. Ces dernières seront d'ailleurs comparées à celle obtenues pour le système $Cu_2O@Pt/TiO_2$ lors de la conclusion finale de cette étude.

Références bibliographiques

- ¹ Transformation of CeO₂ (111) to Ce₂O₃ (0001) films, W. Wiao, Q. Guo, E.G. Wang, Chem. Phys. Lett. 368, 527-531, 2003
- ² Photo-electrochemical studies on TiO₂-doped Ce(III/IV) oxides nanoparticles in aqueous electrolytes, K. K. Kasem, H. Ramey, V. Ahmed, Mat. Sci. App., 4, 637-643, 2013
- ³ Toxicity of Ce₂O₃/TiO₂ composite nanofibers against *S. aureus* and *S. typhimurium*: A novel electrospun material for disinfection of food pathogens, M. Shamshi Hassan, T. Amma, S. S. Al-Deyab, H.-C. Kim, T.-H. Oh, M.-S. Khil, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 415, 268-273, 2012
- ⁴ Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control, F. B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K. W. Cheah, W. C. H. Choy, App. Catal. A: General, 285, 181-189, 2005
- ⁵ Surface characteristics and photocatalytic properties of TiO₂-In₂O₃ composite powders by using the sol-gel method : effects of preparation conditions, C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-H. Lai, W.-Y. Chung, Reac. Kinet. Mech. Cat. 112, 543-557, 2014
- ⁶ Structural, optical and photoelectrochemical properties of nanocrystalline TiO₂-In₂O₃ composite solids and films prepared by sol-gel method, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, A. I. Kumak, J. Phys. Chem. B, 105, 4816-4823, 2001
- ⁷ Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, Catal. Today, 124, 133-148, 2007
- ⁸ Analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples, Comprehensive analytical chemistry, D. Barceló and M. Farré, Wilson&Wilson's, vol 59, 278, 2012
- ⁹ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, 73, 1995
- ¹⁰ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, 181, 1995
- ¹¹ Hydrogen adsorption on the Pt(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°- Sn surface alloy studied by high resolution core level photoelectron spectroscopy, E. Janin, M. Björkqvist, T. M. Grehk, M. Göthelid, C.-M. Pradier, U. O. Karlsson, A. Rosengren, App. Surf. Sci., 99, 371-378, 1996
- ¹² ISO 15472:2010(fr), Analyse chimique de surfaces, spectromètres de photoélectrons X, étalonnage en énergie, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15472:ed-2:v1:fr>
- ¹³ <http://xpsimplified.com/elements/cerium.php>, tiré de : 1) Synchrotron XPS data from Ce³⁺ and Ce⁴⁺ oxide reference samples, Oak Ridge National Laboratories et 2) Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed oxide (Ce_xTi_yO_z), E. Bêche, P. Charvin, D. Perarneau, S. Abanades, G. Flamant, Surf. Inter. Anal., 40, 264-267, 2008
- ¹⁴ A spectroscopic investigation of cerium molybdenum oxides, T.L. Barr, C.G. Fries, F. Cariati, Jan C. J. Bart, N. Giordano, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 9, 1825-1829, 1983

-
- ¹⁵ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomber, Physical Electronics, 224, 1995
- ¹⁶ An investigation by electron spectroscopy for chemical analysis of chemical treatments of the (100) surface of n-type InP epitaxial layers for Langmuir film deposition, D.T. Clark, T. Fok, G.G. Roberts, R. W. Sykes, Thin Solid Films, 70, 261-283, 1980
- ¹⁷ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomber, Physical Electronics, 125, 1995
- ¹⁸ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomber, Physical Electronics, 225, 1995
- ¹⁹ XPS investigation of anodic oxides grown on p-type InP, M. Faur, M. Faur, D.T. Jayne, M. Goradia, C. Goradia, Surf. Interf. Anal., 15, 641-650, 1990
- ²⁰ Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J.F Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomber, Physical Electronics, 209, 1995
- ²¹ X-ray photoelectron/ Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides, A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, Anal. Chem., 49, 1228-1235, 1977
- ²² XPS study of chemically etched GaAs and InP, P. A. Bertrand, J. Vac. Sci. Technol., 18, 28-33, 1981
- ²³ Dehydration sequence of Gibbsite by electron-beam irradiation in a TEM, T. Kogure, J. Am. Ceram. Soc., 82, 716-720, 1999
- ²⁴ On the decomposition of synthetic Gibbsite studied by neutron thermodiffraction, J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. de Aza, J. Am. Soc., 89, 3728-3733, 2006
- ²⁵ The Chemistry of silica : solubility, polymerisation, colloid and surface properties, and biochemistry, R. K. Iler, Wiley & Sons, 866, 1979
- ²⁶ Adsorption, surface area and porosity, 2nd Ed., S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Academic Press, 1982
- ²⁷ The surface chemistry of amorphous silica, Zhuravlev model, L. T. Zhuravlev, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, 6, 2000
- ²⁸ Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue, G. Magesh, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, T. K. Varadarajan, Indian J. Chem., 48A, 480-488, 2009
- ²⁹ Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation, A. V. Vorontsov, E. N. Savinov, J. Zhensheng, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 125, 113-117, 1999
- ³⁰ Mesoporous In(OH)₃ for photoreduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels, J. Guo, S. Ouyang, T. Kako, J. Ye, App. Surf. Sci., 280, 418-423, 2013
- ³¹ CO₂ adsorption on Anatase TiO₂ (101) surfaces in the presence of subnanometer Ag/Pt clusters : Implications for CO₂ photoreduction, C.-T. Yang, B. C. Wood, V. R. Bhethanabotla, B. Joseph, J. Phys. Chem. C, 118, 26236-26278, 2014

³² Epitaxial cubic Ce₂O₃ films via Ce-CeO₂ interfacial reaction, V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín, J. Phys. Chem. Lett., 4, 866-871, 2013

Conclusions générales et perspectives

L'objet de ces travaux de thèse portait sur la conversion photocatalytique du dioxyde de carbone en présence d'eau. Les enjeux sont importants : d'une part convertir l'énergie solaire, abondante et relativement également répartie sur le globe terrestre, en énergie chimique ; d'autre part disposer de carburants carbonés neutres d'un point de vue environnemental.

A l'aide d'une analyse des éléments de la bibliographie et par l'inspiration de phénomènes naturels, une stratégie de synthèse de matériaux semiconducteurs composites, présentant des propriétés photocatalytiques améliorées, a été proposée. Cette stratégie consiste à préparer des solides avec des hétérojonctions multiples métal/semiconducteur permettant d'améliorer la séparation des charges photogénérées et l'absorption multiple de photons moins énergétiques mais plus abondants dans la lumière visible (imitant ainsi le Z-Scheme de la photosynthèse).

Des familles de matériaux potentiellement opérantes ont été identifiées et des modes de synthèse adaptés ont été proposés. Le début des travaux expérimentaux étaient particulièrement orientés autour de la mise en place et de la maîtrise des modes de synthèse autour d'une sélection resserrée de matériaux : l'oxyde Cu_2O déposé sélectivement sur le métal d'un support Pt/TiO_2 . Ce matériau a alors été synthétisé par photodépôts successives. Les paramètres de synthèse (température, flux de photons, quantité d'agent sacrificiel) ont été optimisés afin de maximiser le recouvrement des particules de Pt par Cu_2O . En effet, le suivi du processus de déshydrogénation de l'alcool sacrificiel par $\mu\text{-GC-TCD}$ tout au long de la synthèse permet de rendre compte de la diminution du nombre de sites Pt accessibles aux protons et donc du recouvrement des particules par l'oxyde cuivreux. Des procédures de caractérisations fines des composites $\text{Cu}_2\text{O}@/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ont été mises en place afin d'observer ce recouvrement et de connaître la nature exacte de la couche à base de cuivre. Le chapitre III a permis de révéler le caractère versatile du système composé de cuivre. En effet, aux conditions usuelles de température et de pression, Cu_2O semble très sensible à la nature de l'atmosphère et à l'irradiation. Ainsi, une partie de Cu_2O peut facilement se transformer en CuO en surface de l'échantillon au contact de l'oxygène de l'air. La mise sous atmosphère anaérobie et sous rayonnement UV-Visible pourrait permettre de retrouver la totalité du Cu_2O . Cette réoxydation du système peut également prendre place lors de la réduction photocatalytique de CO_2 avec H_2O , conduisant potentiellement à la désactivation du catalyseur. En effet, l' O_2 généré in-situ via l'oxydation de l'eau peut réoxyder une partie de Cu_2O en CuO . Ceci fait encore une fois état du caractère versatile de ce matériau. Le matériau a montré un intérêt vis-à-vis des performances photocatalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs de références Pt/TiO_2 et TiO_2 . La

production totale de méthane enregistrée pour le composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ (2,2 pds% de Cu et 1,8 pds% de Pt) au bout de 20 h de test est 2 fois plus importante que celle de Pt/TiO_2 (3,4 pds% de Pt) et 3 fois plus importante que celle de TiO_2 P25. De plus, ce composite est 100% sélectif envers la réduction de CO_2 en méthane. Ces performances semblent être le résultat d'une synergie entre la présence d'hétérojonctions SC2-M-SC1 et la présence de Cu_2O permettant d'absorber des photons de lumière visible. Des modifications de la structure électronique ont été observées en UPS pour ce matériau par rapport à TiO_2 et Pt/TiO_2 . Le déplacement de la bande de valence en relatif serait un indice concernant l'existence d'un schéma en Z prenant place entre les différents composants du système.

Aux vues des améliorations apportées par ce type de jonctions, notre étude s'est alors ouverte à la synthèse d'autres systèmes comportant des hétérojonctions : $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ et $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ en raison de leurs configurations énergétiques *a priori* favorables thermodynamiquement pour la réduction de CO_2 . Pour ces matériaux, la méthode de synthèse par photoréduction n'étant pas applicable, une nouvelle technique de préparation a été élaborée, appelée condensation photoassistée. Le matériau $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$ semble correspondre, au moins partiellement, au matériau désiré en termes de recouvrement. Cependant, la présence d' $\text{In}(\text{OH})_3$ requiert un post-traitement modéré afin d'obtenir l'oxyde In_2O_3 . Le matériau présente néanmoins une activité envers la production de méthane à partir de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mais il reste peu sélectif. Sa productivité en méthane est 1,3 fois supérieure à celle de Pt/TiO_2 (3,4 pds%) et 2 fois supérieure à celle de TiO_2 P25. Cependant, la sélectivité quant à la réduction de CO_2 n'est que de 22% pour ce matériau contre 100% pour Pt/TiO_2 et 45% pour TiO_2 P25. La présence d' $\text{In}(\text{OH})_3$ semble favoriser la production H_2 par rapport à la réduction de CO_2 en CH_4 , ceci pourrait être expliqué par le rôle des groupement hydroxyles en tant que réservoir de protons et améliorant de fait la cinétique de la réaction de production d'hydrogène.

En ce qui concerne $\text{Ce}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, aucun recouvrement net des particules de Pt n'a été observé, il n'est donc pas évident de conclure sur l'obtention de l'architecture désirée du matériau. Les cristaux, composés d'un mélange $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ (74/26), semblent précipiter sur TiO_2 uniquement. Cependant, certaines particules de Pt se trouvent parfois piégées au milieu d'amas de cérium. Il est donc possible d'espérer un schéma de fonctionnement en Z à ces endroits de la surface lors des tests photocatalytiques. Le matériau montre des performances photocatalytiques quant à la réduction de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en CH_4 remarquables et supérieures aux deux autres composites. La productivité en méthane enregistrée pour ce composite est 3 fois supérieure à celle du meilleur composite $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, 4 fois supérieure à celle du meilleur composite $\text{In}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{TiO}_2$, 5 fois supérieure à celle de Pt/TiO_2 et presque 8,5 fois plus importante que celle de TiO_2 P25. De plus, ce photocatalyseur est 100 % sélectif, puisqu'aucune production d' H_2 n'a été détectée lors du test. De

plus, il semble moins souffrir de désactivation que le système $\text{Cu}_2\text{O@Pt/TiO}_2$. D'après ses propriétés électroniques, la présence de CeO_2 , même si pas privilégiée initialement, n'est pas nécessairement problématique pour la performance finale du matériau en photocatalyse, puisqu'il est théoriquement capable de générer des électrons de potentiel suffisant pour réduire CO_2 en CH_4 . En guise de conclusion générale, le tableau suivant permet une comparaison des catalyseurs les plus performants obtenus au cours de ces travaux en termes de rendements quantiques et énergétiques. Ils sont présentés du moins performant au plus performant.

Comparaison des performances photocatalytiques des différents composites

Photocatalyseur	$r_{\max} \text{CH}_4$ ($\mu\text{mol/h/m}^2$)	η Energétique (CH_4)	η Quantique (CH_4)
TiO_2 P25	7,9	0,0015	0,0007
Pt/TiO_2 (3,4 pds%)	16,6	0,0030	0,0015
IN5@PT3	28,6	0,0050	0,0020
CU2.5@PT2	41,4	0,0080	0,0040
CE10@PT3	69,1	0,0130	0,0060

(Rendements calculés à partir de $r_{\max} \text{CH}_4$ avec un pouvoir calorifique inférieur (PCI) du CH_4 de 891000 J/mol , une intensité photonique de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/s}$ pour une puissance lumineuse de 130 W/m^2 mesurée entre 315 et 400 nm avec une fenêtre optique de 3,7 cm de diamètre)

Le composite $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{@Pt/TiO}_2$ semble le plus intéressant pour la réduction photocatalytique de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en CH_4 sous rayonnement UV-visible. Cependant, les différentes caractérisations effectuées sur ce matériau n'ont pas révélées l'existence de jonction SC2-M-SC1 pour ce matériau. A ce jour, aucune analyse UPS n'a été effectuée sur ce dernier pouvant montrer l'existence d'un schéma en Z. En ce qui concerne le système à base de cuivre, ces analyses UPS ont mis en avant des modifications de la structure électronique induite par la présence d'hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O-Pt-TiO}_2$. L'existence d'un potentiel schéma de transfert électronique en Z entre les différents composants du système est sans doute la raison des améliorations observées en termes de rendements quantiques et énergétiques par rapport aux photocatalyseurs classiques TiO_2 et Pt/TiO_2 . En effet, le nombre

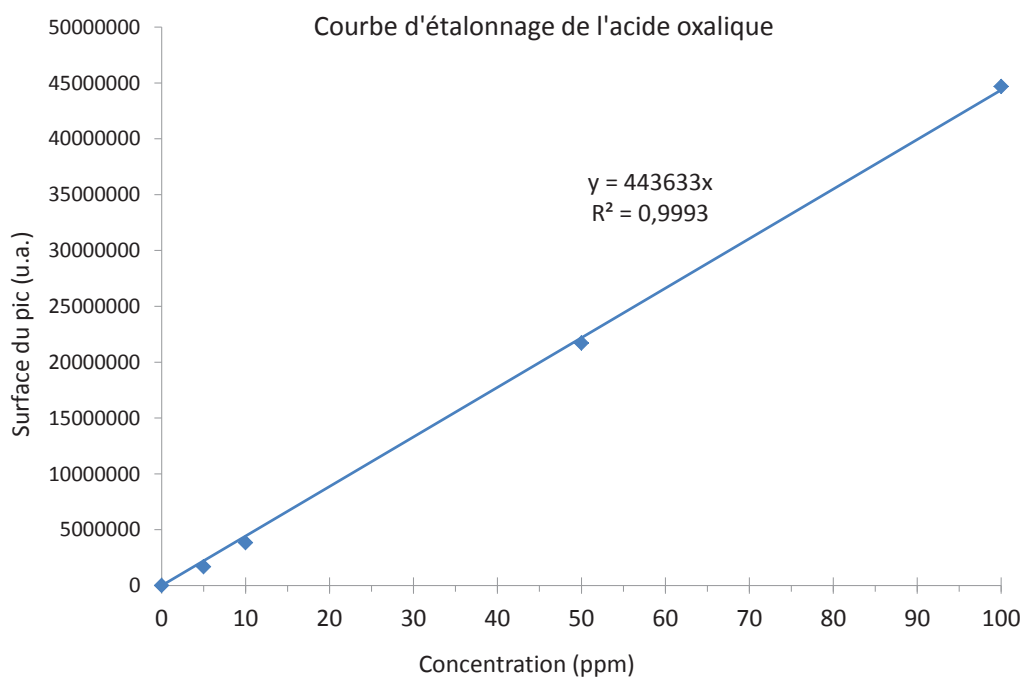
d'électrons efficaces produit par ce système sous irradiation est 2 fois plus important que pour Pt/TiO₂. Pour le composite Cu₂O@Pt/TiO₂, la séparation de charge semble donc améliorée par la présence d'hétérojonctions, validant ainsi la stratégie proposée par ces travaux.

Néanmoins, différentes perspectives de travail s'offrent à nous. Afin de confirmer l'existence d'un schéma énergétique en Z, des mesures électrochimiques pourraient être effectuées afin de placer les potentiels des bandes de valence et de conduction en absolu. D'autre part, la mise en place de précautions en termes d'exposition à l'oxygène semble nécessaire afin de stabiliser la phase Cu₂O. Le montage expérimental utilisé pour synthétiser ce composite pourrait subir des améliorations afin de réaliser des synthèses en milieu anaérobie. La conservation des catalyseurs dans des armoires sous vide, le nettoyage en boîte à gants ainsi que la centrifugation en récipients étanches sont envisagés. L'architecture spécifique n'étant pas systématiquement obtenue pour l'ensemble des matériaux, une étude plus approfondie de ces systèmes semble nécessaire. En effet, il serait intéressant de réaliser à nouveau la synthèse de Ce₂O₃@PT/TiO₂ en contrôlant la différence de densité électronique entre les particules de Pt et la surface de TiO₂. De plus, la mise en place d'un système expérimental permettant une synthèse anaérobie semble primordiale si on cherche à stabiliser spécifiquement le cérium sous sa forme Ce₂O₃. On pourra également revenir à la méthode de synthèse par photoréduction successive, c'est-à-dire en utilisant des précurseurs de Ce^{IV} plus solubles dans l'eau ou en employant des solvants permettant leur solubilisation complète. Cette dernière solution nous obligera cependant à mettre en place des techniques de nettoyage efficaces afin d'éliminer toute impureté organique potentiellement adsorbée sur le catalyseur. Concernant le matériau à base d'indium, des efforts en termes de post-traitement restent encore à faire. Un post-traitement thermique modéré et contrôlé devrait permettre l'obtention de l'oxyde d'indium sans causer de modification au niveau de la répartition et de la taille des particules de platine. En effet, l'obtention de l'oxyde au lieu de l'hydroxyde pourrait permettre d'améliorer la sélectivité du composite. Enfin, il serait pertinent d'ouvrir l'étude à d'autres semiconducteur que TiO₂ en tant que siège des réactions d'oxydation afin de permettre d'utiliser de manière plus efficace la partie visible du spectre solaire (ZnO, WO₃, Fe₂O₃, CuO, ...). Par exemple, l'utilisation de WO₃ possédant un bandgap plus étroit que TiO₂ (2,6 eV) pourrait permettre au SC1 d'absorber des photons du visible et d'augmenter la génération de paires électrons/trous sous irradiation solaire. Concernant l'unité de test photocatalytique mise en place pour la réduction de CO₂ en phase gazeuse en présence d'H₂O, il sera intéressant de construire un système fonctionnant sous irradiation solaire réelle (lampe adaptée, bâti extérieur, ...) afin d'obtenir des niveaux de performances des solides plus proches d'une utilisation finale.

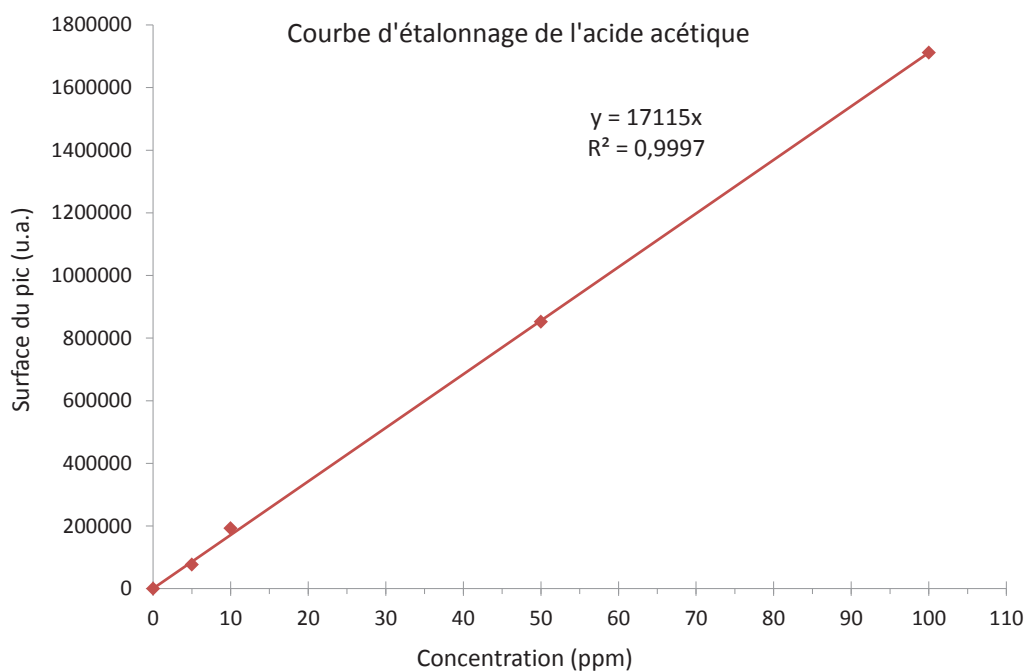
Annexes

Etalonnage de la chaîne HPLC

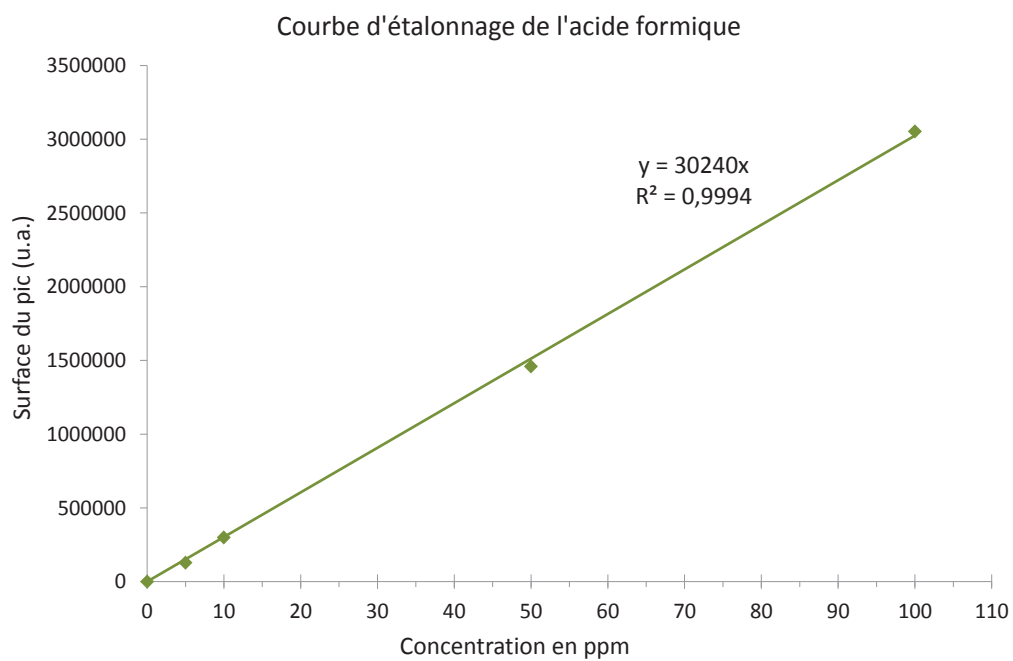
I Courbe d'étalonnage de l'acide oxalique



II Courbe d'étalonnage de l'acide acétique

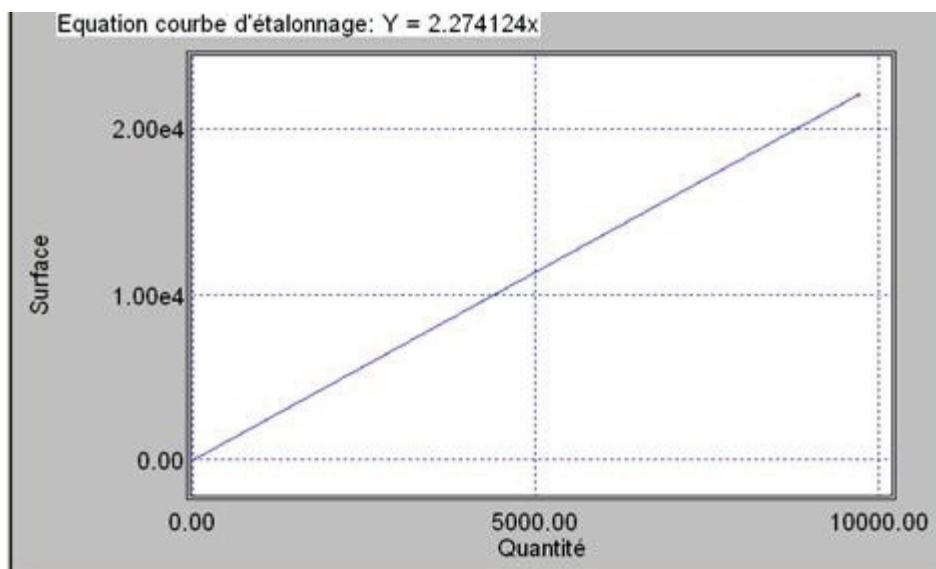


III Courbe d'étalonnage de l'acide formique

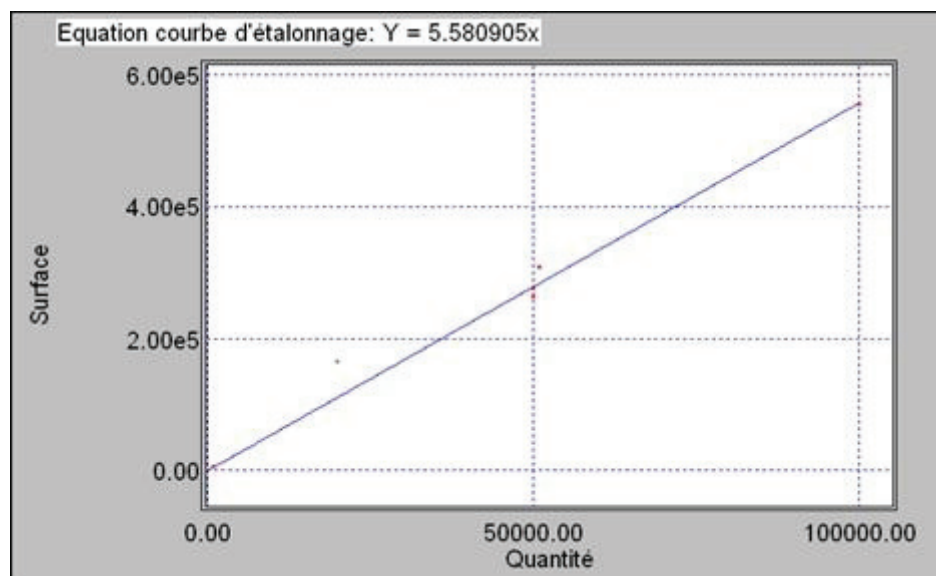


Etalonnage du micro-GC-TCD

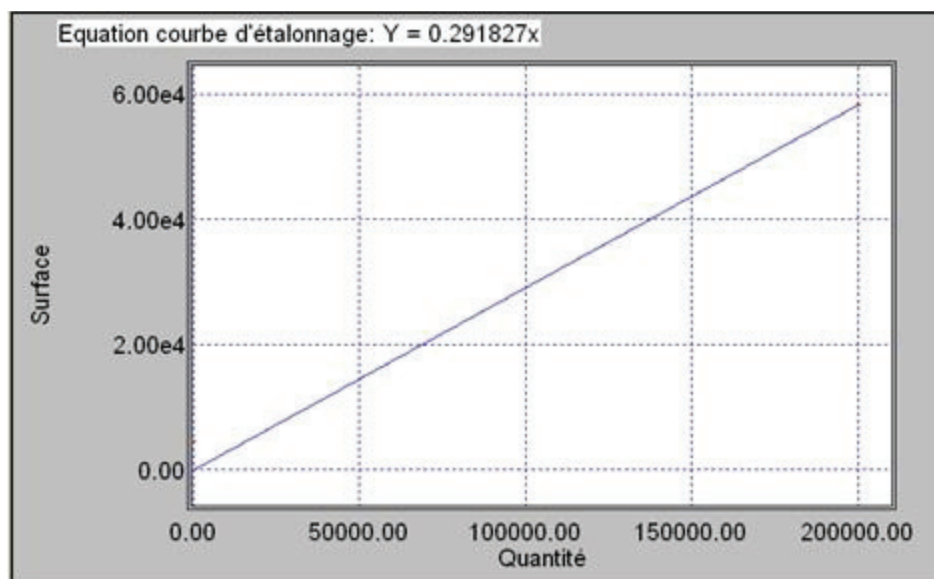
I Courbe d'étalonnage du dihydrogène



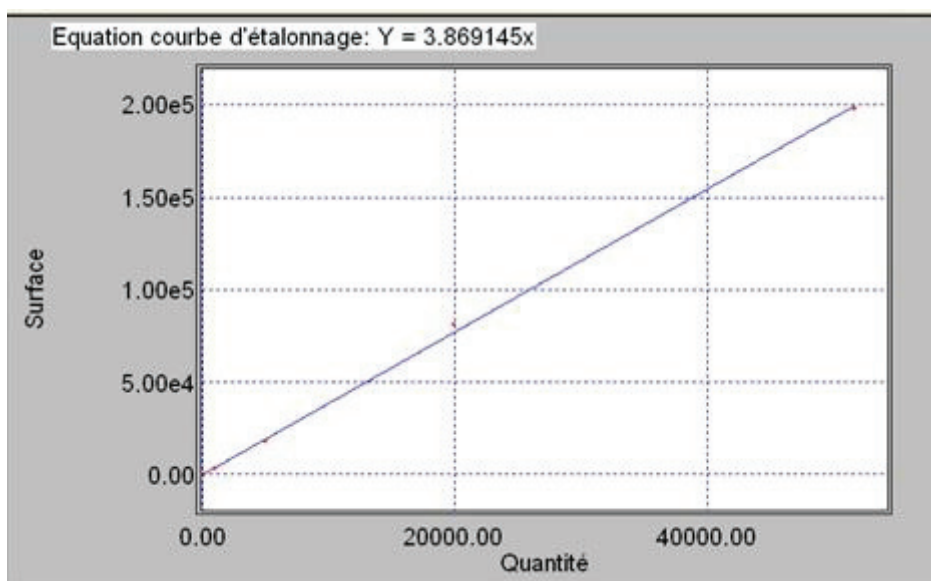
II Courbe d'étalonnage du dioxyde de carbone



III Courbe d'étalonnage du dioxygène



IV Courbe d'étalonnage du méthane



Résumé

Titre : « Photosynthèse artificielle : Elaboration de matériaux composites pour la valorisation de CO₂ par photocatalyse »

Une opportunité attrayante consisterait à utiliser l'énergie solaire, abondante et (quasi)inépuisable, pour valoriser le CO₂ en carburants. Ceci permettrait de répondre à une double préoccupation : le dérèglement climatique imputable à l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère d'une part, et d'autre part la raréfaction annoncée des ressources en énergie.

Les végétaux sont capables de réduire le dioxyde de carbone en composés hydrogénocarbonés et d'oxyder simultanément l'eau en dioxygène par photosynthèse. Cette étude se propose d'élaborer des matériaux capables d'absorber la lumière et d'imiter le processus naturel, notamment son schéma énergétique en Z. La création de systèmes inorganiques comportant des hétérojonctions SCp (cathode) - Métal - SCn (anode) a été envisagée pour répondre à la problématique.

Deux stratégies de synthèse ont alors été mises au point afin d'élaborer différents photocatalyseurs composite SCp@M/SCn notamment Cu₂O@Pt/TiO₂.

L'évaluation des performances photocatalytiques a permis de révéler les bénéfices apportés par la présence d'hétérojonctions en termes de séparation des charges photogénérées et de sélectivité quant à la production de composés hydrogénocarbonés par photocatalyse. Ces travaux apportent une pierre importante à l'édifice d'un procédé de « photosynthèse artificielle ».

Mots-clés : Photosynthèse artificielle, Réduction photocatalytique de CO₂, Schéma en Z, Hétérojonctions, Photocatalyseur composite, Cu₂O

Title : « Artificial Photosynthesis: Elaboration of composite materials for photocatalytic valorisation of CO₂ »

An enticing opportunity would consist in using abundant and inexhaustible solar energy to valorise CO₂ into fuels. That might answer in an elegant way to environmental and energetic concerns: the global warming due to atmospheric CO₂ concentration increase and the dreaded shortage of energy resources.

Green plants are able to reduce carbon dioxide into hydrocarbonated compounds and to oxidise simultaneously water into dioxygen by using photosynthesis. This study will focus on the design of materials able to absorb light and to imitate this natural process and more particularly its typical energetic Z-scheme. The chosen strategy is the creation of inorganic systems with SC-p (cathode) - Metal - SC-n (anode) heterojunctions.

Two synthesis strategies were elaborated to obtain composite photocatalysts SCp@M/SCn, and more particularly Cu₂O@Pt/TiO₂. The evaluation of photocatalytic performances reveals heterojunctions benefits in term of charge separation and selectivity for photocatalytic hydrocarbonated compounds production. This study seems to do its bit towards "artificial photosynthesis" process.

Keywords: Artificial photosynthesis, CO₂ photocatalytic reduction, Z-Scheme, Heterojunctions, Hybrid photocatalyst, Cu₂O